A. VASSILIEV

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE STATISTIQUE

A.VASSILIEV

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE STATISTIQUE

AVANT-PROPOS

Le présent ouvrage a été écrit sur la base des cours professés par l'auteur pendant plusieurs années à la Faculté des Techniques électroniques de l'Institut énergétique de Moscou. Bien que la physique statistique soit devenue une discipline nécessaire pour les étudiants des Grandes écoles techniques, il n'existait pas jusqu'à présent de manuel spécialement prévu pour cette catégorie des lecteurs.

L'expérience accumulée par l'auteur dans l'enseignement des principes de la physique statistique l'a convaincu que les ouvrages existants sont trop compliqués pour les étudiants. C'est probablement aussi le cas des ingénieurs désireux de se perfectionner dans ce domaine. Les manuels destinés aux instituts pédagogiques sont plus accessibles, mais ils ne conviennent pas très bien non plus. La raison en est que, en premier lieu, leurs auteurs y recourent largement aux équations de Hamilton pour déduire le théorème de Liouville qui sert à justifier la distribution de Gibbs. Cette voie s'avère difficile ne serait-ce que pour la raison que les programmes de mécanique théorique ne prévoient pas tous, loin de là, l'initiation aux équations de Hamilton. Une autre raison qui impose la création d'un cours spécial consiste en ce qui suit. Pour de nombreuses disciplines, dont celles qui sont liées à l'électronique, les principes de la physique statistique des états hors d'équilibre (i.e. la cinétique) sont d'un grand intérêt du fait qu'ils créent une base sur laquelle peut reposer l'étude des disciplines spéciales traitant du passage du courant électrique dans les gaz, les semiconducteurs et les métaux. Les questions de cinétique ne sont presque pas examinées dans des cours plus simples.

Aussi, en écrivant cet ouvrage, avions-nous en vue un lecteur dont les connaissances correspondent au niveau du cours de Mathématiques et de Physique générale enseigné dans les grandes écoles techniques.

Bien que le cours ait surtout en vue d'initier le lecteur aux méthodes et notions principales de la physique statistique, le texte est illustré par des exemples dont la valeur appliquée est assez évidente et liée le plus souvent à l'électronique. Le principe dont s'inspirait l'auteur est celui qui a depuis longtemps fait ses preuves: du concret à l'abstrait, du simple au compliqué.

L'ouvrage ne décrit pas de nombreuses applications importantes de la physique statistique telles que l'étude des phénomènes magnétiques, l'établissement des conditions d'équilibre des phases, etc. Ceci est dû d'abord au temps limité assigné à l'étude de cette discipline. Malgré ces grandes lacunes l'auteur espère que l'étude du présent manuel permettra au lecteur de s'orienter librement dans une large classe de problèmes appliqués importants, tout en le préparant à l'assimilation des ouvrages plus difficiles.

La première partie consacrée aux principes de la théorie des probabilités peut être omise par les lecteurs dont les connaissances dans ce domaine correspondent pratiquement à tout cours de cette discipline.

Dans ce livre l'auteur a profité de la vaste documentation exposée dans plusieurs manuels et monographies, dont la liste est donnée dans la bibliographie.

L'auteur tient à exprimer sa reconnaissance au professeur V. Fabricant pour la critique bienveillante du manuscrit. Ses suggestions qui avaient surtout pour but de simplifier et clarifier l'exposé ont été prises en compte dans la rédaction définitive.

L'auteur

INTRODUCTION

La physique statistique étudie les problèmes qui concernent en général les phénomènes conditionnés par le comportement d'un grand nombre de particules. Pour les résoudre on applique les méthodes de la théorie des probabilités (de la statistique). La physique statistique est utilisée avec succès dans les domaines les plus différents de la physique. En physique moléculaire elle sert à expliquer les phénomènes thermiques, en électromagnétisme, la conductibilité et les propriétés diélectriques et magnétiques des corps, en optique elle a permis d'établir la théorie du rayonnement thermique, de la diffusion moléculaire de la lumière, etc. Il est difficile de donner une liste quelque peu complète des domaines où la physique statistique a trouvé son application, d'autant plus que ces derniers temps ils ne cessent de se multiplier.

En plus des questions présentant un grand intérêt pratique, la physique statistique étudie encore les problèmes d'une portée fondamentale, euristique. Ils n'ont pas été résolus tous, bien que dans l'ensemble la physique statistique soit une branche tout aussi justifiée que les autres domaines de la physique.

La physique statistique est une science relativement jeune. Bien que plusieurs problèmes, par exemple l'explication des propriétés des gaz établies à partir des concepts sur le mouvement des molécules, soient déjà examinés au XVIII^{e} siècle par Newton, Bernoulli, Lomonossov et d'autres savants, il serait probablement plus correct de rapporter son apparition en tant que branche spéciale de la physique à la deuxième moitié du XIX^{e} siècle.

En 1857 R. Clausius a publié son ouvrage « Sur la nature du mouvement que nous appelons chaleur ». Il y indiquait clairement que l'énergie thermique est une énergie cinétique du mouvement désordonné des molécules. On doit également à Clausius la notion du libre parcours moyen. Il a donné une explication moléculaire et cinétique

I. Newton (1642-1727)

D. Bernoulli (1700-1782)

M. Lomonossov (1711-1765)

R. Clausius (1822-1888)

correcte des phénomènes de conductibilité calorifique et de frottement interne. Dans son ouvrage paru en 1859 le physicien écossais J. C. Maxwell a établi la loi qui porte son nom et qui concerne la distribution des molécules d'un gaz suivant les vitesses.

Le développement ultérieur de la théorie moléculaire et cinétique des gaz est associé au nom du physicien autrichien L. Boltzmann. Il a obtenu la formule qui décrit la distribution des molécules d'un

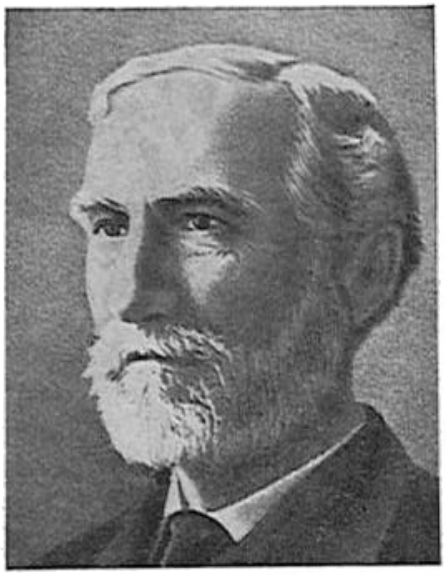
J. C. Maxwell (1831-1879)

L. Boltzmann (1844-1906)

gaz dans le champ extérieur (distribution de Boltzmann) et démontré le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté *). Boltzmann a réussi d'élucider le sens probabiliste de l'entropie. Enfin, son équation cinétique (équation de Boltzmann) qui permet de décrire les états hors d'équilibre des gaz, peut être considérée comme l'une de ses réalisations principales. Le théorème de la fonction qu'il a notée H, démontré à l'aide de l'équation cinétique, a permis d'interpréter le deuxième principe de la thermodynamique à la lumière de la statistique. Les idées de Boltzmann que refutaient de nombreux physiciens de l'époque n'ont été reconnues qu'après sa mort en 1906.

H. A. Lorentz (1853-1928)

*) Les premiers renseignements sur la distribution de l'énergie cinétique dans le mouvement de translation ont été obtenus avant Boltzmann (cf. *Smorodinski* Y. Température. Editions « Znanié », nº 11, Moscou, 1977, en russe).



W. Gibbs (1839-1903)

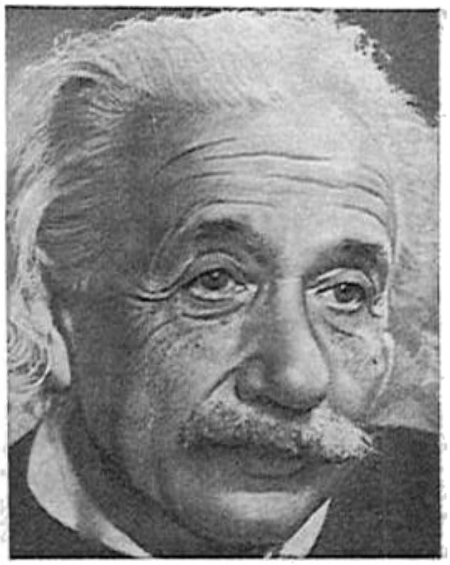
M. Planck (1858-1947)

Une autre approche a été celle du physicien américain W. Gibbs, contemporain de Boltzmann. Dans ses ouvrages, la physique statistique a été justifiée non seulement pour les gaz, mais aussi pour des systèmes arbitraires. De nos jours la distribution de Gibbs est envisagée comme le principe fondamental, dont la place en physique statistique est comparable à celle des équations de Newton en mécanique classique, ou des équations de Maxwell en électrodynamique. L'ouvrage de Gibbs « Principes fondamentaux de la physique statistique » publié en 1902 a joué en physique le même rôle que le « Traité » de Maxwell consacré à l'électrodynamique.

La distribution de Gibbs a permis d'associer de la façon la plus générale la statistique à la thermodynamique et d'achever ainsi la justification moléculaire et cinétique de cette science phénoménologique commencée par Boltzmann. Ceci a rendu évidentes certaines lacunes de la physique statistique classique, incapable, par exemple, de bâtir une théorie conséquente du rayonnement thermique, d'évaluer la portée de l'entropie (troisième principe de la thermodynamique),. d'expliquer le paradoxe de Gibbs. Elles n'ont été comblées qu'à l'étape suivante du développement de la physique statistique liée à l'apparition de la mécanique quantique.

La théorie du rayonnement thermique établie par M. Planck en 1900 a été à l'origine de la mécanique quantique; elle a permis d'expliquer correctement les propriétés du rayonnement thermique

observées dans les expériences, d'éliminer le défaut principal de la théorie classique du rayonnement thermique (« catastrophe ultraviolette »). En considérant le rayonnement thermique comme un gaz de photons, le physicien indien S. Bose a avancé en 1924 l'idée de leur indiscernabilité; ceci a permis d'obtenir la formule de Planck d'une façon différente de celle appliquée par le savant. Par la suite Einstein a développé cette idée, dont l'aboutissement a été la création de la statistique quantique qui porte le nom de statistique de Bose-Einstein.



A. Einstein (1879-1955)

Une autre statistique quantique, créée par le physicien italien E. Fermi et, indépendamment de lui, par le physicien anglais P. Dirac, est apparue en 1926. Dans leurs études, en plus du principe d'indiscernabilité, ces savants ont tenu compte du principe de Pauli, en établissant ainsi une nouvelle statistique quantique, dite statistique de Fermi-Dirac. Elle est applicable aux particules de spin demi-entier, et notamment aux électrons.

E. Fermi (1901-1954)

Le développement ultérieur de la statistique quantique a donné jour au formalisme mathématique qui se distingue sensiblement de celui de la statistique classique. Ceci est dû, en particulier, à un autre mode de description des états du système. Une classe spéciale, très importante pour les applications, des systèmes physiques, décrite par une méthode proche de la méthode classique, est celle des systèmes dits quasi classiques.

Nous avons déjà dit que la théorie statistique des états hors d'équilibre a été fondée par Boltzmann qui a établi son équation

P. Dirac (né en 1902)

cinétique bien connue. Cette équation a été utilisée par le physicien hollandais H. A. Lorentz dans sa théorie électronique de la conductibilité, publiée en 1903. Il a proposé une forme approchée bien simple de la solution, largement utilisée de nos jours encore. L'essor impétueux de toutes les branches de la physique au cours des dernières décennies du XX^{e} siècle est intervenu, notamment, dans la physique statistique des états hors d'équilibre, qui est devenue une grande discipline complexe.

Une grande contribution à la physique statistique est apportée par les savants soviétiques éminents tels que N. Bogolioubov, L. Landau et d'autres savants.

Le présent ouvrage a pour objectif d'aider ceux qui, sans avoir de formation physique spéciale, veulent assimiler les principes de la physique statistique. D'après nous le plus simple est de le faire en se guidant sur un exposé qui reflète la voie historique du développement de cette science, dont la description sommaire est donnée dans ce qui précède.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DES PROBABILITÉS. GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

ÉVÉNEMENTS ALÉATOIRES ET PROBABILITÉ

§ 1. Notion de probabilité

Toutes les notions principales de la théorie des probabilités peuvent être explicitées par un exemple simple qui en physique statistique présente également un intérêt particulier. Considérons une molécule A animée d'un mouvement désordonné à l'intérieur d'un récipient en forme de caisse (fig. 1.1).

On appelle événement aléatoire un événement qui dans une expérience montée pour son observation se réalise ou ne se réalise pas. Ainsi, la présence à un certain moment de la molécule A dans le volume $\Delta\tau$ dégagé à l'intérieur du récipient (fig. 1.1) est un événement aléatoire. S'il était possible de photographier la molécule A, elle se trouverait sur le cliché soit dans $\Delta\tau$, et alors l'événement envisagé a eu lieu, soit en dehors de $\Delta\tau$, et alors cet événement ne s'est pas produit. *L'expérience montée pour observer un événement aléatoire s'appelle épreuve.*

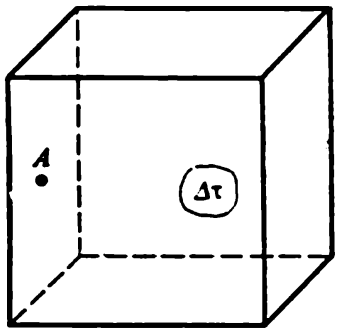


Fig. 1.1

Il est d'usage d'entendre par probabilité d'un certain événement aléatoire le rapport du nombre d'épreuves m qui ont donné lieu à l'événement envisagé, au nombre total M d'épreuves montées, à condition que M soit assez grand. Si la probabilité de l'événement A est notée $W(A)$, on a

$$W(A) = m/M,$$

ou, autrement dit,

$$W(A) = \lim_{M\to\infty} (m/M).$$

On se demande, certes, pourquoi M doit être assez grand. Et jusqu'où doit aller sa grandeur? Le fait que M doit être grand dé-

coule déjà des considérations sur la précision de la détermination de la valeur de la probabilité. Supposons qu'en photographiant la molécule dans le récipient nous nous sommes bornés à obtenir le premier cliché confirmant sa présence dans $\Delta\tau$. Si le nombre total de prises de vues était alors égal à 127, il serait prématuré de conclure que $W(A) = 1/127$. En effet, en prenant encore 60 photographies nous aurions pu établir que, par exemple, l'événement qui nous intéresse n'a pas été enregistré du tout dans les épreuves complémentaires et les nouvelles mesures donneraient alors une probabilité de 1/187. Pour que le résultat soit suffisamment précis, il faut poursuivre les essais tant que la différence entre les rapports m/M ne dépasse pas les petites valeurs définies par la précision imposée. En toute rigueur, l'événement A étant aléatoire, il serait incorrect de rejeter le cas où le rapport m/M expérimental ne donne pas une valeur correcte de la probabilité. Bien que ceci soit en principe possible, de tels cas sont fort peu probables et leur probabilité est d'autant plus petite que le nombre d'épreuves est plus grand.

Pour illustrer cette affirmation, voici un exemple fourni par l'histoire. P. Laplace, l'un des fondateurs de la théorie des probabilités, s'intéressait au problème de la naissance des garçons et des filles. D'après les données sur plusieurs villes européennes, ainsi que sur toute la France, il a établi que le rapport du nombre de garçons nouveaux-nés m au nombre de tous les nouveaux-nés M était voisin de 0,5116, alors que pour Paris ce rapport était de 0,5102. Le nombre m de garçons nouveaux-nés soumis à l'étude étant très grand, Laplace en a tiré la conclusion que la divergence établie ne pouvait pas être due au hasard. Il a établi qu'à Paris le nombre de naissances porté sur les registres comprenait également les enfants trouvés. Or, la population de la banlieue abandonnait surtout des filles. L'élimination des données relatives aux enfants trouvés a mis la statistique des naissances de Paris en accord avec celle des autres villes.

La question du mode suivant lequel une épreuve est réalisée n'est pas triviale elle non plus. En effet, l'épreuve de la molécule contenue dans un récipient peut être faite de deux façons en principe différentes.

Suivant le premier mode, les molécules sont photographiées dans le récipient à des instants différents. Il est aisé de voir que ces instants doivent être séparés par des intervalles de temps assez grands. Si les prises de vues sont très rapides, la molécule n'aura pas le temps durant leur réalisation de se déplacer à une distance perceptible et en calculant le rapport m/M relatif à une telle série on aboutira nécessairement à un résultat incorrect. Les intervalles entre les prises de vue doivent, par exemple, être tels que la molécule ait le temps de se déplacer en un autre point quelconque du récipient. Le critère empiriquement judicieux du choix des intervalles entre les prises de vue consiste en ce que l'augmentation de leur espacement dans les séries des épreuves réitératives conduit aux mêmes valeurs limites de m/M que les intervalles des séries initiales.

Le deuxième mode consiste à utiliser M récipients identiques, dont chacun contient une molécule de la même forme que A. A un instant déterminé on photographie en même temps toutes les molécules et le rapport m/M est établi en considérant les photographies des différents récipients. *La collection de mêmes systèmes utilisés pour l'étude des caractéristiques probabilistes s'appelle ensemble.* Ainsi, la probabilité pouvait être établie en utilisant un ensemble des récipients contenant les molécules.

Si le premier mode respecte la condition sur les intervalles de temps entre les épreuves, et tous les systèmes du deuxième mode sont en réalité rigoureusement identiques, les deux modes aboutissent au même résultat.

Par définition, les valeurs de la probabilité sont comprises entre 0 et 1. En effet, m et M sont des nombres positifs; d'autre part, la valeur minimale de m est égale à 0, et sa valeur maximale est égale au nombre total d'épreuves M. *L'événement qui se produit à chaque épreuve et dont la probabilité vaut donc l'unité, est dit certain.* L'exemple peut en être fourni par un événement qui consiste à découvrir la molécule A se trouvant notoirement quelque part à l'intérieur du récipient. Naturellement, la molécule A sera enregistrée sur chaque photographie de tout le récipient, i.e. cet événement aura lieu à chaque épreuve, il est donc certain. Dans le cas contraire, lorsque cet événement ne se produit pas du tout et, donc, sa probabilité est nulle, il est dit impossible. A titre d'exemple on peut donner un événement consistant en ce que la molécule A ne sera pas décelée dans le récipient: si la molécule se trouve à l'intérieur, cet événement est impossible.

§ 2. Groupe complet d'événements incompatibles

Pour établir et appliquer la théorie des probabilités, la notion du groupe complet d'événements *incompatibles* acquiert une importance de premier ordre.

Deux événements sont dits incompatibles si la réalisation de l'un exclut celle de l'autre. Voici un exemple. Deux volumes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ sont dégagés dans le récipient retenu pour l'observation de la molécule A. Si ces volumes sont disjoints, comme sur la figure 1.2, *a*, l'événement *1* qui consiste pour la molécule A à se trouver à l'instant t dans le volume $\Delta\tau_1$, et l'événement *2* qui consiste pour la molécule A à se trouver à ce même instant dans $\Delta\tau_2$, sont incompatibles. Il est clair que dans le cas des volumes qui se coupent (fig. 1.2, *b*), ces deux événements sont compatibles, puisque la présence de la molécule à l'instant t dans le domaine hachuré $\Delta\tau$ de l'intersection signifie qu'elle se trouve simultanément dans l'un et dans l'autre volume.

Pour les applications, la valeur de la notion des événements incompatibles est définie par le théorème : *la probabilité de l'un des deux événements incompatibles est égale à la somme des probabilités de chacun d'eux.* Il est démontré sans peine en examinant l'exemple précédent. Supposons que la présence d'une molécule dans l'un des deux volumes disjoints est définie par la probabilité

$$W(1) = m_1/M,$$

où m_1 est le nombre de fois où, au cours de M épreuves, A tombe dans le premier volume. D'une façon analogue, la probabilité pour A de se trouver dans le deuxième volume

$$W(2) = m_2/M.$$

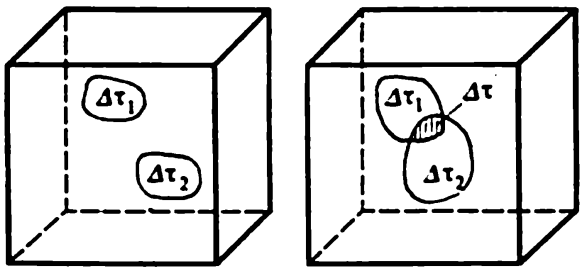


Fig. 1.2

L'événement qui consiste pour la molécule A à tomber ne serait-ce que dans un des volumes a été réalisé $m_1 + m_2$ fois. Maintenant, d'après la définition générale, on peut trouver que la probabilité de l'un des deux événements vaut

$$W = \frac{m_1+m_2}{M} = \frac{m_1}{M} + \frac{m_2}{M} = W(1) + W(2),$$

ce qui démontre justement le théorème. Pour les événements *compatibles* (intersection des volumes) nous ne pouvons pas affirmer que le nombre de cas où A tombe dans l'un ou l'autre volume soit $m_1 + m_2$. Ce nombre est plus petit, puisqu'il y a des cas où la molécule se trouve dans l'intersection des volumes ; or, ces événements étaient pris en compte simultanément dans m_1 et m_2.

On appelle groupe complet d'événements incompatibles une collection où l'un de ces événements est certain. Les événements incompatibles de l'exemple précédent (fig. 1.2, *a*) ne forment pas de groupe complet, du fait que la molécule peut se trouver hors des deux volumes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$, c'est-à-dire il est possible qu'aucun des événements ne soit réalisé. Toutefois, si aux événements *1* et *2* on ajoute un événement *3* qui consiste en la présence de la molécule dans l'espace du récipient auquel on a retranché $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$, le nouveau groupe de trois événements forme un groupe complet. En effet, les volumes étant disjoints, les événements sont incompatibles ; d'autre part, la réalisation de l'un d'entre eux est certaine, puisque la molécule se trouve soit dans $\Delta\tau_1$, soit dans $\Delta\tau_2$, soit encore hors de ces volumes.

Les événements sont dits équiprobables si leur probabilité de réalisation est la même. Pour expliciter cette notion supposons que le ré-

cipient soit divisé en deux parties égales *1* et *2* (fig. 1.3) et considérons le groupe de deux événements: présence de la molécule *A* dans *1* et sa présence dans *2*. Les volumes ne se coupent pas, les événements sont donc incompatibles. Le groupe est complet, puisque les volumes *1* et *2* constituent tout le volume du récipient. Enfin, l'équivalence totale de deux volumes rend évident que la probabilité de se trouver dans le volume *1* est égale à celle de se trouver dans le volume *2*. De la sorte, les événements *1* et *2* de cet exemple constituent un groupe complet d'événements équiprobables incompatibles. Il convient

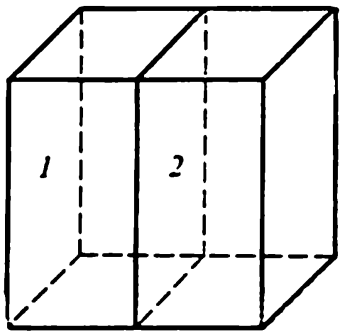


Fig. 1.3

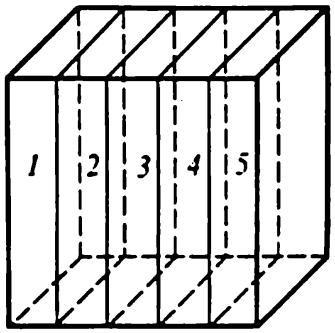


Fig. 1.4

d'insister sur le fait que la conclusion sur l'équiprobabilité des événements s'appuie sur des idées physiques parfaitement concrètes de l'allure et des conditions du mouvement de la molécule. Ainsi, si la molécule possède un moment magnétique et près de la paroi gauche du récipient est placé un aimant qui crée un champ magnétique inhomogène, la probabilité de découvrir la molécule dans le volume *1* sera plus grande, i.e. les événements ne seront pas équiprobables.

Sur la figure 1.4 le récipient est divisé en pensée en cinq volumes d'égale grandeur. Les présences de la molécule dans chacun d'eux sont-elles des événements équiprobables? La réponse dépend des conditions qui ont lieu lors de l'impact de la molécule contre la paroi. Si on suppose que lors de la collision la molécule se colle pour un certain temps contre le mur, elle séjournera, naturellement, plus de temps dans les volumes *1* et *5*; les probabilités W (1) et W (5), tout en étant égales entre elles, seront plus grandes que toutes les autres. Quant aux conditions du mouvement dans chacun des volumes *2*, *3*, *4*, elles sont parfaitement identiques et les probabilités W (2), W (3) et W (4) sont donc égales entre elles. Dans une situation réelle, les conditions sont le plus souvent telles que les collisions avec la paroi soient équivalentes au choc parfaitement élastique. Alors, les probabilités des cinq événements s'avèrent identiques. Dans ce qui suit les chocs envisagés auront précisément cette nature, de sorte que *les événements qui consistent pour la molécule à se trouver*

à un certain moment t dans l'un des volumes équivalents sont équiprobables.

La notion du groupe complet d'événements équiprobables incompatibles présente cet intérêt que pour tel ou tel événement elle permet d'établir théoriquement la valeur de sa probabilité. Cherchons, par exemple, la probabilité pour une molécule de se trouver dans un volume $\Delta\tau$ dégagé à l'intérieur du récipient.

Divisons en pensée le récipient en n parallélépipèdes identiques (fig. 1.5) de si petites dimensions que le volume $\Delta\tau$ puisse être composé avec une grande précision d'un certain nombre m de ces parallélépipèdes. Nous avons montré dans ce qui précède que les événements qui consistent pour la molécule A à se trouver à l'instant t dans l'un des parallélépipèdes, forment un groupe complet d'événements équiprobables incompatibles. La probabilité pour que la molécule A se trouve dans un parallélépipède déterminé est la même pour tous les volumes (condition d'équiprobabilité) et peut être tirée de la condition de complétude et d'incompatibilité des événements du groupe. La probabilité pour la molécule A de se trouver à l'intérieur du récipient est égale à l'unité (événement certain). D'autre part, d'après la règle d'addition des probabilités des événements incompatibles, cette même probabilité peut être représentée sous la forme d'une somme des probabilités de tous les événements du groupe, i.e. $1 = nW$. Il en résulte que

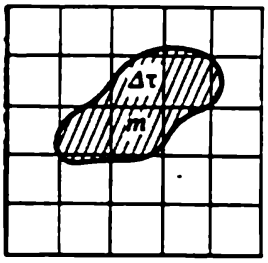


Fig. 1.5

$$W = 1/n.$$

La probabilité $W(\Delta\tau)$ qui nous intéresse est égale à la somme des probabilités pour la molécule de tomber dans l'un des parallélépipèdes qui constituent $\Delta\tau$. Leur nombre total étant m, en appliquant encore le théorème d'addition, nous trouvons

$$W(\Delta\tau) = m \cdot \frac{1}{n} = \frac{m}{n}. \tag{2.1}$$

Si le numérateur et le dénominateur sont multipliés par le volume d'un parallélépipède, on obtient au numérateur $\Delta\tau$ et au dénominateur le volume du récipient tout entier. Ainsi, *la probabilité pour la molécule qui se trouve dans le récipient de volume V de tomber à l'instant t dans l'élément de volume* $\Delta\tau$, *vaut*

$$W(\Delta\tau) = \Delta\tau/V. \tag{2.2}$$

Dans la formule (2.2) ne figure pas le nombre n de parallélépipèdes, de sorte que le résultat définitif ne dépend pas de la grandeur des volumes en lesquels a été divisé en pensée le volume du réci-

pient. On peut les considérer comme infiniment petits et, par suite, composer exactement le volume $\Delta\tau$, de sorte qu'à la différence de la formule approchée (2.1), la formule (2.2) est parfaitement exacte.

§ 3. Evénements indépendants

Dans les calculs relatifs aux probabilités on recourt souvent à la propriété d'*indépendance* des événements aléatoires. *Les événements sont dits indépendants si la réalisation de l'un d'entre eux n'influe pas sur la probabilité de la réalisation de l'autre.* Considérons un exemple. Supposons que le premier événement consiste en ce que la molécule A se trouve à l'instant t dans le volume $\Delta\tau_1$, et le deuxième événement en ce que la molécule B tombe à ce même instant dans le volume $\Delta\tau_2$. Si la probabilité pour la molécule B de tomber dans $\Delta\tau_2$ est de la même valeur $\Delta\tau_2/V$, indépendamment de la présence ou de l'absence de la molécule A dans la volume $\Delta\tau_1$, ces événements sont indépendants. Il en sera ainsi, par exemple, des molécules qui n'interagissent pas entre elles. Dans ce cas, même si les volumes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ coïncident, les événements sont indépendants. Pourtant, dans le cas de l'interaction, cette situation change. Ainsi, la répulsion mutuelle des molécules fait que la probabilité pour B de se trouver dans $\Delta\tau_1$ en même temps que A est plus petite que lorsque A est absente. En réalité, toutes les molécules interagissent entre elles, mais les forces de cette interaction décroissent rapidement avec l'augmentation de la distance entre elles de façon qu'à des distances de l'ordre de quelques diamètres des molécules cette interaction peut être complètement négligée. Lorsque les concentrations sont faibles (dans les gaz) et la distance moyenne entre les molécules est sensiblement supérieure à leur diamètre, on peut admettre que les événements de l'exemple ci-dessus sont indépendants. Mais il n'en est pas ainsi pour de fortes concentrations (gaz très comprimés, liquides).

La probabilité de la réalisation simultanée des événements indépendants est égale au produit des probabilités de chacun de ces événements.

Pour expliciter cette propriété considérons un gaz raréfié. Supposons que dans n épreuves la molécule A a été observée m_1 fois dans le volume $\Delta\tau_1$, et la molécule B l'a été m_2 fois dans le volume $\Delta\tau_2$, i.e.

$$W(A) = m_1/n \text{ et } W(B) = m_2/n.$$

Retenons de toutes les m_1 épreuves, lorsque A se trouvait dans $\Delta\tau_1$, celles où encore B était observée dans $\Delta\tau_2$. Puisque la probabilité de l'événement B vaut m_2/n, le nombre d'événements choisis est $m_1\,(m_2/n)$. Si maintenant on rapporte le nombre d'événements établi au nombre d'épreuves total, la probabilité de la réalisation commune

des événements A et B s'écrit

$$W(AB) = \frac{m_1 (m_2/n)}{n} = \frac{m_1}{n} \frac{m_2}{n} = W(A)\, W(B).$$

Cette formule est l'écriture mathématique de l'affirmation donnée ci-dessus.

§ 4. Probabilité conditionnelle

Une question se pose, à savoir: comment calculer la probabilité de la réalisation simultanée de deux événements indépendants? Pour y répondre considérons un exemple encore. Retenons comme événement *1* la présence de la molécule A à l'instant t dans le volume $\Delta\tau_1$, et comme événement *2*, la présence à ce même instant t de la même molécule dans le volume $\Delta\tau_2$. Ces événements sont dépendants. Supposons, par exemple, que les volumes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ sont disjoints, c'est-à-dire que les événements *1* et *2* sont incompatibles; alors, si la molécule se trouve dans $\Delta\tau_1$, elle ne peut pas, naturellement, être en même temps dans $\Delta\tau_2$. De la sorte, si la probabilité de l'événement *2* est $\Delta\tau_2/V$, sous la condition que *1* a lieu, cette même probabilité est nulle. Le fait pour la probabilité de l'événement *2* de changer par suite de la réalisation de l'événement *1* traduit justement dans le sens probabiliste la *dépendance* de ces événements.

Dans le cas plus général de l'intersection arbitraire des volumes $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$, les événements *1* et *2* sont également dépendants. Pour s'en rendre compte, calculons comment change la probabilité de l'événement *2*, si l'événement *1* est réalisé. La réalisation de l'événement *1* signifie que la molécule se trouve dans le volume $\Delta\tau_1$ qui de ce fait peut être envisagé comme un nouveau récipient contenant la molécule. La probabilité pour que la molécule soit observée au même instant dans $\Delta\tau_2$ est la probabilité du fait qu'elle se trouve dans le volume $\Delta\tau$, qui constitue la partie commune de $\Delta\tau_1$ et $\Delta\tau_2$ (cf. fig. 1.2, *b*). Cette probabilité est égale au quotient de $\Delta\tau$ par le volume du « nouveau récipient » $\Delta\tau_1$. Ainsi, la probabilité $W(2)$ de l'événement *2* sans la condition *1*, ou comme on dit la *probabilité inconditionnée*, s'écrit

$$W(2) = \Delta\tau_2/V,$$

alors que la probabilité conditionnelle $W_1(2)$ *est la probabilité de l'événement 2 sous la condition que l'événement 1 a eu lieu*; dans notre cas elle vaut

$$W_1(2) = \Delta\tau/\Delta\tau_1.$$

Il est clair que dans le cas général, les probabilités conditionnelle et inconditionnée ne coïncident pas en valeur, ce qui traduit l'interdé-

pendance des événements. Pour les événements indépendants la probabilité conditionnelle est égale à la probabilité inconditionnée.

Maintenant on peut énoncer une règle presque évidente. *La probabilité* W (1, 2) *de la réalisation simultanée de deux événements 1 et 2 est égale au produit de la probabilité* W (1) *de l'événement 1 par la probabilité conditionnelle* W_1 (2), *ou au produit de la probabilité* W (2) *de l'événement 2 par la probabilité conditionnelle* W_2 (1). Voici l'expression mathématique de ce fait:

$$W(1, 2) = W(1)\, W_1(2) = W(2)\, W_2(1).$$

Illustrons cette règle sur l'exemple de l'intersection de deux volumes. La probabilité W (1, 2) de présence dans *1* et *2* est, au fond, la probabilité de présence dans l'intersection de ces deux domaines, i.e. dans $\Delta\tau$, de sorte que

$$W(1, 2) = \Delta\tau/V. \tag{4.1}$$

La formule (4.1) peut se mettre soit sous la forme

$$W(1, 2) = \frac{V}{\Delta\tau} = \frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_1}\frac{\Delta\tau_1}{V} = W(1)\, W_1(2),$$

soit sous la forme

$$W(1, 2) = \frac{\Delta\tau}{V} = \frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_2}\frac{\Delta\tau_2}{V} = W(2)\, W_2(1),$$

ce qui correspond complètement aux affirmations générales avancées dans ce qui précède.

§ 5. Distribution binomiale des probabilités

Les renseignements fournis permettent de résoudre de nombreux problèmes de la physique statistique. Nous examinerons l'un d'entre eux qui est d'un grand intérêt aussi bien pour les applications que pour le développement de la théorie des probabilités elle-même.

Supposons qu'un récipient contient du gaz à nombre total N de molécules. Dégageons en pensée une partie $\Delta\tau$ du volume du récipient et calculons la probabilité pour que n molécules se trouvent dans $\Delta\tau$. La résolution de ce problème permet, notamment, d'établir la probabilité de telle ou telle valeur de la densité du gaz, ce qui présente de l'intérêt pour certaines applications physiques.

Commençons par le cas de *deux* molécules ($N = 2$) que nous indexerons par *1* et *2*. Pour calculer la probabilité qui nous intéresse, on peut examiner le groupe complet suivant des événements incompatibles:

1) les molécules *1* et *2* se trouvent dans $\Delta\tau$;
2) la molécule *1* repose dans $\Delta\tau$ et *2* en dehors de ce volume;
3) la molécule *2* repose dans $\Delta\tau$ et *1* ne l'est pas;

4) les deux molécules sont hors de $\Delta\tau$.

Les probabilités de ces événements se calculent de la façon suivante.

La probabilité pour que la molécule *1* se trouve dans $\Delta\tau$ est $W = \Delta\tau/V$, et la probabilité pour qu'elle se trouve hors de ce volume est

$$1 - W = 1 - (\Delta\tau/V),$$

puisque la somme des probabilités des deux événements doit être égale à l'unité. Les probabilités correspondantes pour la molécule *2* ont les mêmes valeurs. Considérons maintenant le premier événement, lorsque les deux molécules se trouvent dans $\Delta\tau$. Puisque l'interaction des molécules peut être négligée, les présences des molécules *1* et *2* dans $\Delta\tau$ sont des événements indépendants et, par suite, la probabilité du premier événement W_1 est le produit des probabilités pour les molécules *1* et *2* de se trouver dans $\Delta\tau$, i.e.

$$W_1 = \frac{\Delta\tau}{V}\,\frac{\Delta\tau}{V} = \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = W^2.$$

D'une façon analogue

$$W_2 = \frac{\Delta\tau}{V}\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = W(1-W);$$

$$W_3 = \frac{\Delta\tau}{V}\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = W(1-W);$$

$$W_4 = \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = (1-W)^2.$$

Plaçons-nous dans le cas où $\Delta\tau$ contient n molécules, c'est-à-dire 2, 1 ou 0. Il est aisé de voir que

$$W(2) = W_1 = W^2,$$

car l'événement *1* est le seul lorsque les deux molécules se trouvent dans $\Delta\tau$. Ensuite,

$$W(1) = W_2 + W_3 = 2W(1 - W),$$

puisque dans les deuxième et troisième cas $\Delta\tau$ ne contient qu'une seule molécule. Enfin,

$$W(0) = W_4 = (1 - W)^2.$$

Pour trois molécules notées *1*, *2*, *3* les événements éventuels sont dénombrés par le tableau 1. Ce même tableau donne les valeurs des probabilités W_i correspondant aux différentes distributions possibles des molécules, ainsi que les probabilités cherchées $W(3)$, $W(2)$, $W(1)$ et $W(0)$.

En passant maintenant au cas *général* de N molécules montrons que

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,W^n(1-W)^{N-n}. \qquad (5.1)$$

Tableau 1

n^{os} de l'événement	Molécules se trouvant dans $\Delta\tau$	Molécules se trouvant dans $V-\Delta\tau$	Nombre de molécules contenues dans $\Delta\tau$	Probabilités des événements W_i	Probabilités $W(n)$
1	1, 2, 3	—	3	W^3	$W(3)=W^3$
2 3 4	1, 2 1, 3 2, 3	3 2 1	2	$W^2(1-W)$	$W(2)=3W^2(1-W)$
5 6 7	1 2 3	2, 3 1, 3 1, 2	1	$W(1-W)^2$	$W(1)=3W(1-W)^2$
8	—	1, 2, 3	0	$(1-W)^3$	$W(0)=(1-W)^3$

En effet, la probabilité pour que n molécules déterminées s'observent dans le volume $\Delta\tau$, alors que $N-n$ molécules restantes soient hors de ce volume, vaut

$$W^n(1-W)^{N-n}. \tag{5.2}$$

Le nombre de tels événements différant l'un de l'autre par le fait quelles sont les n molécules concrètes de leur nombre total N qui se trouvent dans $\Delta\tau$, est égal au nombre de combinaisons de N molécules n à n, i.e.

$$\frac{N!}{n!\,(N-n)!}. \tag{5.3}$$

De la sorte, la sommation des probabilités de tous les événements dans lesquels n molécules reposent dans $\Delta\tau$, i.e. la multiplication de (5.2) par (5.3), conduit à la formule générale (5.1).

Les événements dans lesquels le nombre de molécules observées dans $\Delta\tau$ est égal à 0, 1, 2, 3, . . . sont incompatibles et forment un groupe complet. La somme des probabilités de ces événements doit être égale à l'unité. On voit sans peine que c'est vrai en réalité:

$$\sum_{n=0}^{N} W(n)=\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\,(N-n)!}W^n(1-W)^{N-n}.$$

En appliquant la formule du binôme de Newton, on peut écrire

$$\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\,(N-n)!}W^n(1-W)^{N-n}=[W+(1-W)]^N=1^N=1.$$

La liaison entre les probabilités $W(n)$ et la formule du binôme de Newton a justifié pour la relation entre $W(n)$ et le nombre de molécules n le nom de *distribution binomiale des probabilités.*

A titre d'exemple considérons la distribution de *six* molécules dans un récipient divisé en pensée en *deux* parties égales, i.e. pour $\Delta\tau = V/2$. En calculant les coefficients binomiaux on peut aboutir aux résultats traduits par le graphique de la figure 1.6, où les points représentent les valeurs correspondantes des probabilités. On voit que l'événement le plus probable est que le nombre n soit égal à 3, c'est-à-dire que la moitié du récipient contienne la moitié du nombre total de molécules. L'absence de molécules ($n = 0$) ou la présence de toutes les molécules ($n = 6$) sont bien moins probables et s'observent donc bien plus rarement (20 fois plus rarement).

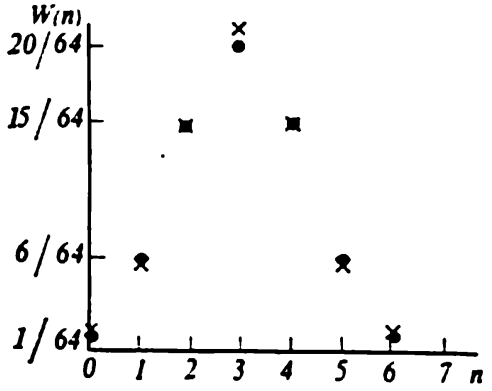


Fig. 1.6

La distribution binomiale sert à résoudre de nombreux problèmes, et non seulement celui de l'exemple ci-dessus. En effet, supposons connue la probabilité W pour que la molécule possède une certaine propriété (par exemple, sa vitesse est comprise entre 100 et 150 m/s, ou son parcours sans collisions avec d'autres molécules est supérieur à 1 mm, etc.). Quelle est alors la probabilité pour que n molécules du nombre total N possèdent le même indice ? Si pour différentes molécules les événements correspondants sont indépendants et leur probabilité vaut W, la réponse est donnée par la distribution binomiale (5.1). Pour s'assurer que cette conclusion est juste, il suffit de prendre en considération que le contenu concret du problème ci-dessus a été utilisé seulement pour calculer la probabilité $W = \Delta\tau/V$ d'avoir une propriété déterminée (se trouver dans $\Delta\tau$ à l'instant t). Tous les autres raisonnements ne dépendent pas de la propriété qu'on avait en vue.

§ 6. Formule de Stirling

Dans les problèmes statistiques il s'agit d'un nombre énorme de molécules ; ceci rend l'utilisation de plusieurs formules et, notamment, de la distribution binomiale, très incommode du fait qu'on y trouve les factorielles de très grands nombres. Ainsi, dans les conditions normales, 1 cm^3 de gaz contient $2{,}69 \cdot 10^{19}$ de molécules. S'il faut connaître la probabilité pour 10^{16} d'entre elles de se trouver dans le volume $\Delta\tau = 1$ mm^3, l'application de la formule (5.1) impose le calcul de $10^{16}!$ et de $2{,}69 \cdot 10^{19}!$ Si on tient compte que ce

calcul est déjà difficile pour 30! ou 40!, il devient clair qu'il serait désirable de posséder une formule permettant une évaluation rapide de la valeur des factorielles de grands nombres. L'expression correspondante a été obtenue par Stirling.

Il est commode de commencer l'étude non pas par $N!$, mais par le logarithme naturel de cette expression:

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \ldots + \ln N = \sum_{n=1}^{N} \ln n.$$

La figure 1.7 sur laquelle sont portées les valeurs de $\ln n$ montre que la somme qui nous intéresse est donnée par l'aire hachurée limitée par la ligne en escalier et l'axe d'abscisses. En effet, l'aire de chaque palier est le produit de sa largeur, c'est-à-dire de l'unité, par sa hauteur, qui vaut justement $\ln n$; elle est donc égale à $\ln n$. Quant à l'aire de toute la figure, elle est égale à la somme des aires des paliers, du premier dont l'aire est nulle ($\ln 1 = 0$), jusqu'au dernier ($\ln N$): $S = \sum_{n=1}^{N} \ln n$. Pour évaluer l'aire S, sur le graphique est tracée une courbe donnée par l'équation $y = \ln x$, où x est une abscisse continue. Sur la figure 1.7 cette ligne est tracée en pointillé. L'aire S' se trouvant sous le pointillé et limitée à droite par l'ordonnée $x = N$ se calcule sans peine:

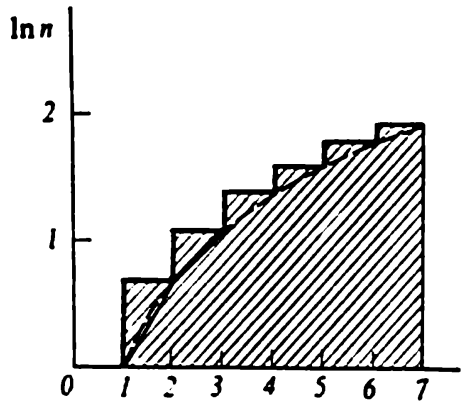


Fig. 1.7

$$S' = \int_1^N \ln x \, dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \frac{1}{x} dx = N \ln N - (N-1). \quad (6.1)$$

Si on prend $S \approx S'$, la formule (6.1) donne une estimation approchée de l'aire S, mais elle peut également être précisée. Le graphique montre que $S' < S$ et que l'approximation sera bien meilleure, si on ajoute à S' les aires des triangles représentés sur la figure 1.7. L'aire de chaque triangle dont la base est égale à 1 et la hauteur est la différence entre $\ln(n+1)$ et $\ln n$, est donnée par l'expression

$$\frac{1}{2}[\ln(n+1) - \ln(n)].$$

En sommant les aires de tous les triangles on obtient

$$\frac{1}{2}\ln 2 + \frac{1}{2}[\ln 3 - \ln 2] + \frac{1}{2}[\ln 4 - \ln 3] + \ldots$$
$$\ldots + \frac{1}{2}[\ln N - \ln(N-1)] = \frac{1}{2}\ln N.$$

De cette façon l'expression approchée s'écrit

$$S \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + 1,$$

ou, étant donné que $N! = e^S$,

$$N! = e^{N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + 1} = eN^N e^{-N} \sqrt{N}.$$

La déduction rigoureuse que donnent les cours d'analyse aboutit à un résultat plus exact de la forme

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N}, \tag{6.2}$$

i.e. on obtient une petite différence dans la valeur du facteur constant ($e = 2{,}718\ldots$, $\sqrt{2\pi} = 2{,}506\ldots$).

L'erreur relative de la formule (6.2) est d'autant plus petite que la valeur de N est plus grande. Voici deux exemples. Pour $N = 4$, la valeur exacte de 4 ! est 24, alors que la formule de Stirling donne

$$\sqrt{2\pi}\sqrt{4}\, 4^4 e^{-4} \approx 23{,}7.$$

Pour $N = 6$, la valeur exacte de N ! est 720, et la formule (6.2) donne 716. Dans le premier exemple l'erreur relative vaut 1,2 %, et dans le deuxième, 0,55 %. Avec de grandes valeurs de N l'erreur relative décroît rapidement.

CHAPITRE 2

VARIABLES ALÉATOIRES ET LEURS CARACTÉRISTIQUES

§ 7. Variable aléatoire

L'application de la théorie des probabilités à la physique statistique impose le recours au concept de la *variable aléatoire qui peut prendre avec une certaine probabilité des valeurs numériques différentes.* Ce concept a été déjà utilisé au chapitre précédent. En effet, le nombre de molécules contenues dans un volume élémentaire $\Delta\tau$ dégagé dans un récipient de volume V, en est un exemple, puisque ce nombre prend les valeurs 0, 1, 2, . . ., N dont chacune est réalisée avec une probabilité déterminée $W(n)$ définie par la formule (5.1) de la distribution binomiale. De la sorte, le nombre de molécules contenues dans un volume élémentaire $\Delta\tau$ est une variable aléatoire. Une telle variable est dite *discrète* du fait qu'elle prend des valeurs qui se distinguent entre elles d'une valeur finie (dans notre exemple, ce sont les nombres entiers 0, 1, 2, . . ., N).

Il existe également des variables aléatoires *continues* qui prennent une série de valeurs continue. L'exemple le plus simple d'une telle

variable est la coordonnée de la molécule A dans le récipient V. Plaçons l'origine des coordonnées dans l'un des angles d'un récipient rectangulaire comme il est indiqué sur la figure 2.1. La coordonnée de la molécule z_A le long de l'axe des z peut alors prendre une valeur quelconque dans l'intervalle de $z = 0$ à $z = a$, où a est la dimension du récipient dans la direction de l'axe des z.

Pour une variable aléatoire continue il serait incorrect de s'intéresser à la probabilité de sa valeur donnée. La position correcte de

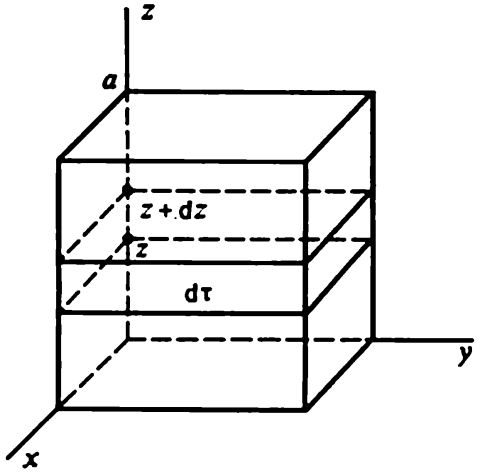


Fig. 2.1

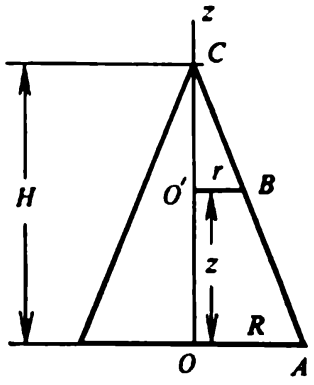


Fig. 2.2

la question consiste à trouver la probabilité pour que la variable aléatoire prenne une valeur appartenant à l'intervalle de z à $z + dz$. Si l'intervalle dz est infiniment petit, la probabilité correspondante dW qui, par conséquent, doit être proportionnelle à l'intervalle dz, est infiniment petite elle aussi. Pour la probabilité cherchée on peut écrire

$$dW = w(z)\,dz, \tag{7.1}$$

où $w(z)$ est une fonction appelée *densité de probabilité*. Sa dimension est inverse à celle de la variable aléatoire z, puisque dW est une quantité sans dimension. Ainsi, *la densité de probabilité d'une variable aléatoire, dont les valeurs sont notées z, est une fonction $w(z)$ telle que multipliée par dz elle donne la probabilité pour que la valeur de la variable aléatoire se trouve dans l'intervalle de z à $z + dz$*. Si l'intervalle dz est nul, la probabilité correspondante est également nulle et il est donc inutile de s'intéresser à la probabilité d'une valeur séparée de la variable aléatoire continue.

Pour expliquer la notion introduite adressons-nous à l'exemple où la variable aléatoire continue est la coordonnée z de la molécule A. Il faut calculer pour elle la densité de probabilité. La coordonnée de la molécule repose dans l'intervalle dz si, comme le montre la figure 2.1, la molécule elle-même se trouve dans le volume $d\tau$, dé-

limité par deux plans perpendiculaires à l'axe des z et passant par les points z et $z + dz$. Notons S l'aire de la base du récipient ; alors, le volume $d\tau = S\,dz$. Comme le volume du récipient tout entier est $V = aS$, on obtient pour la probabilité

$$dW = \frac{d\tau}{V} = \frac{S\,dz}{aS} = \frac{1}{a}\,dz.$$

La dernière égalité montre que la densité de probabilité pour la coordonnée de la molécule

$$w(z) = 1/a.$$

Comme il fallait s'y attendre, la dimension de la densité de probabilité est l'inverse de la longueur, puisque la variable aléatoire z elle-même a la dimension de la longueur.

Le fait que la densité de probabilité s'est avérée constante est dû aux particularités concrètes du problème dans lequel le récipient est rectangulaire et toutes les positions de la molécule A à l'intérieur du récipient sont considérées comme équiprobables. Si le récipient se trouvait dans un champ de forces extérieures quelconques (par exemple, si l'on tenait compte de la pesanteur) ou si sa forme n'était pas rectangulaire, la densité de probabilité ne serait pas constante.

Aussi, dans un vase conique (fig. 2.2), en négligeant la pesanteur, on peut écrire pour la probabilité dW :

$$dW = \frac{d\tau}{V} = \frac{\pi r^2\,dz}{(1/3)\,\pi R^2 H},$$

où r est le rayon de la section circulaire du cône à la hauteur z de la base et par suite, $\pi r^2\,dz$ est le volume de la couche du cône comprise entre les plans perpendiculaires à son axe et passant à la distance z et $z + dz$ de la base. Puisque la similitude des triangles COA et $CO'B$ implique $\frac{r}{R} = \frac{H-z}{H}$, il vient

$$r^2 = \frac{(H-z)^2}{H^2}\,R^2.$$

Si on tient encore compte que le volume du cône $V = (1/3)\,\pi R^2 H$, on a

$$dW = 3\,\frac{(H-z)^2}{H^3}\,dz,$$

i.e. la densité de probabilité

$$w(z) = 3\,\frac{(H-z)^2}{H^3}.$$

On a souvent affaire aux variables aléatoires vectorielles, i.e. les vecteurs de longueur et de direction différentes qu'ils prennent avec

une probabilité déterminée. L'exemple le plus simple d'une telle quantité est fourni par le rayon vecteur de la molécule A se trouvant dans le récipient de volume V. Introduisons le système de coordonnées cartésiennes en portant suivant les axes les composantes x_A, y_A, z_A du vecteur aléatoire $\mathbf{r}_A$, et construisons sur les points x, y, z un volume rectangulaire infiniment petit $d\tau = dx\,dy\,dz$ (fig. 2.3). Quelle est la probabilité pour que l'extrémité du vecteur $\mathbf{r}_A$ se trouve à l'intérieur du volume $d\tau$ dégagé? Le volume étant infiniment petit, la probabilité dW doit lui être proportionnelle, i.e:

$$dW = w(x, y, z)\,d\tau. \quad (7.2)$$

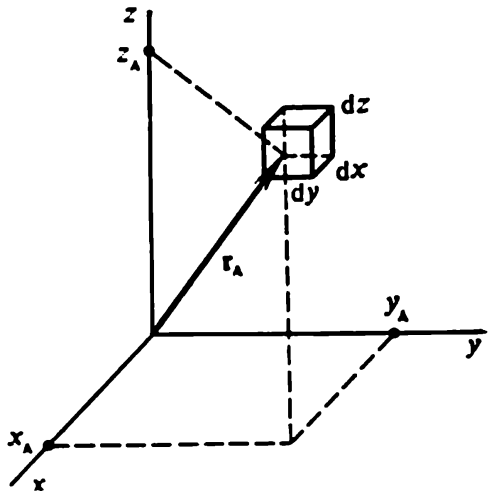


Fig. 2.3

En général, la grandeur w qui dépend des coordonnées x, y, z s'appelle densité de probabilité d'une variable aléatoire vectorielle $\mathbf{r}$.

Ainsi, *le produit de la densité de probabilité w d'une variable aléatoire vectorielle par l'élément de volume $d\tau$ donne la probabilité pour l'extrémité du vecteur $\mathbf{r}$ de tomber à l'intérieur de $d\tau$; autrement dit, on observe simultanément les conditions suivantes: les composantes x, y, z de $\mathbf{r}$ sont comprises respectivement dans les intervalles de x à $x + dx$; de y à $y + dy$; de z à $z + dz$.*

Dans l'exemple considéré la densité de probabilité w est égale à l'inverse du volume du récipient. En effet, nous avons établi au § 2 que la probabilité pour la molécule A de tomber dans l'élément de volume $d\tau$, i.e. la probabilité pour que l'extrémité de son rayon vecteur se trouve dans cet élément, est

$$dW = d\tau/V.$$

En comparant cette expression avec (7.2), on peut conclure que

$$w = 1/V. \quad (7.3)$$

Dans le cas particulier important où les composantes du vecteur aléatoire sont indépendantes, la densité de probabilité $w(x, y, z)$ se met sous la forme du produit de trois densités de probabilité:

$$w(x, y, z)\,d\tau = w_x(x)\,dx \cdot w_y(y)\,dy \cdot w_z(z)\,dz. \quad (7.4)$$

de sorte que la probabilité pour la composante x de se trouver dans l'intervalle dx est égale à $w_x(x)\,dx$ et ne dépend pas des valeurs que prennent les autres composantes.

Le sens probabiliste de la formule (7.4) est bien simple: elle signifie que la probabilité pour le vecteur **r** de se trouver dans $d\tau$ est égale au produit des probabilités de trois événements indépendants, et notamment du fait que la composante x tombe dans l'intervalle dx, la composante y dans l'intervalle dy et la composante z dans l'intervalle dz. La formule (7.3) illustre ces cas. Comme le volume du récipient ayant la forme d'un parallélépipède rectangulaire est égal au produit de ses côtés, il vient

$$V = cba,$$

où c, b, a sont les longueurs des côtés suivant les axes des x, y, z respectivement. Cette relation permet d'écrire pour la densité de probabilité

$$w = \frac{1}{V} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{a},$$

d'où l'on voit que

$$w_x = \frac{1}{c}; \quad w_y = \frac{1}{b}; \quad w_z = \frac{1}{a}.$$

§ 8. La valeur moyenne

En connaissant les probabilités des valeurs isolées d'une variable aléatoire discrète ou la densité de probabilité pour une variable aléatoire continue on peut calculer sa valeur moyenne ou l'*espérance mathématique*. Pour obtenir la règle générale considérons l'exemple suivant. Soit un volume $\Delta\tau$ dégagé dans le récipient V; nous nous intéressons à la variable aléatoire qui est le nombre de molécules se trouvant dans $\Delta\tau$ à un certain instant t. Supposons que le nombre M d'épreuves réalisées est très grand et que chaque épreuve enregistrait le nombre de molécules contenues dans $\Delta\tau$. Supposons encore que la valeur n_1 a été enregistrée m_1 fois; la valeur n_2 l'est m_2 fois, etc.; alors, la valeur moyenne du nombre de molécules dans $\Delta\tau$ est donnée par la formule

$$\langle n \rangle = \frac{m_1 n_1 + m_2 n_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} = \frac{m_1 n_1 + m_2 n_2 + \dots}{M} = \frac{m_1}{M} n_1 + \frac{m_2}{M} n_2 + \dots .$$

Si le nombre d'épreuves est assez grand, les rapports m_1/M, m_2/M, etc., deviennent égaux aux probabilités des valeurs correspondantes de n, i.e.

$$\langle n \rangle = w(n_1)\, n_1 + w(n_2)\, n_2 + \dots = \sum_i w(n_i)\, n_i, \tag{8.1}$$

où la somme est prise sur toutes les valeurs possibles de la variable aléatoire n_i ($n_i = 0, 1, \dots, N$, où N est le nombre de molécules dans le récipient).

Lorsqu'on envisage une variable aléatoire continue z, la probabilité pour que sa valeur se trouve dans l'intervalle dz est $w(z)\,dz$ fait que pour calculer la valeur moyenne il faut sommer les expressions $zw(z)\,dz$ sur toutes les valeurs de z, i.e. sur tous les intervalles dz. Ceci signifie que la *règle de calcul de la moyenne* d'une variable aléatoire continue s'écrit:

$$\langle z\rangle = \int zw(z)\,dz, \tag{8.2}$$

où l'intégration (la sommation) porte sur toutes les valeurs possibles de la variable aléatoire.

Reprenons le nombre moyen de particules dans le volume $\Delta\tau$. Soit N le nombre total de particules contenues dans le volume V. La valeur moyenne est définie par la formule (8.1), où par $w(n_i)$ on entend la probabilité pour que le volume $\Delta\tau$ contienne n_i particules, i.e. l'expression (5.1). De la sorte

$$\langle n\rangle = \sum_{n_i=0}^{N} n_i \frac{N!}{n_i!\,(N-n_i)!}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{n_i}\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n_i}.$$

En calculant cette somme attirons l'attention sur le fait qu'en réalité la sommation commence par $n_i = 1$, puisque le terme avec $n_i = 0$ est nul (il faut retenir que $0! = 1$). Il s'ensuit qu'en réduisant par n_i on peut écrire

$$\langle n\rangle = \sum_{n_i=1}^{N} \frac{N!}{(n_i-1)!\,(N-n_i)!}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{n_i}\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n_i}.$$

Si on note $n_i - 1 = k$, où k prend les valeurs $0, 1, \ldots, N-1$, l'expression de $\langle n\rangle$ peut s'écrire

$$\langle n\rangle = \sum_{k=0}^{N-1} \frac{N!}{k!\,(N-1-k)!}\frac{\Delta\tau}{V}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{k}\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-1-k}.$$

Le facteur commun $N(\Delta\tau/V)$ est sorti de sous le signe somme, et alors

$$\langle n\rangle = N\frac{\Delta\tau}{V}\sum_{k=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{k!\,(N-1-k)!}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{k}\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-1-k}.$$

D'après la formule du binôme de Newton et en pleine conformité avec ce qu'on avait dans les calculs analogues du § 5, on a

$$\sum_{k=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{k!\,(N-1-k)!}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{k}\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-1-k} =$$

$$= \left[\frac{\Delta\tau}{V} + \left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)\right]^{N-1} = 1.$$

Ainsi,

$$\langle n \rangle = N \frac{\Delta\tau}{V}, \tag{8.3}$$

i.e. le nombre moyen de particules contenues dans le volume $\Delta\tau$ est égal au produit du nombre total N de particules dans le récipient par la probabilité $(\Delta\tau/V)$ pour la particule de se trouver dans $\Delta\tau$.

Calculons la moyenne de la variable aléatoire continue sur l'exemple de la coordonnée z de la molécule qui se trouve dans un récipient rectangulaire. Comme nous l'avons montré dans ce qui précède, dans ce cas la densité de probabilité est égale à $w(z) = 1/a$. La moyenne de z se calcule d'après (8.2):

$$\langle z \rangle = \int_0^a z \frac{1}{a} \, dz = \frac{1}{a} \frac{z^2}{2} \Big|_0^a = \frac{a}{2}, \tag{8.4}$$

i.e. nous avons obtenu le résultat intuitivement évident dès le début.

Dans les applications il est souvent nécessaire de connaître la moyenne de la fonction d'une variable aléatoire, par exemple, du carré (ou d'une autre puissance quelconque) du nombre de particules contenues dans le volume $\Delta\tau$ ou du carré z^2 de la coordonnée de la molécule. En appliquant les raisonnements précédents non pas à la variable aléatoire n_i elle-même, mais à une certaine fonction $\psi(n_i)$, on montre sans peine que la moyenne doit se calculer d'après la formule

$$\langle \psi(n_i) \rangle = \sum_i \psi(n_i) \, w(n_i). \tag{8.5}$$

La moyenne de la fonction d'une variable aléatoire continue est calculée à l'aide d'une règle de sens analogue:

$$\langle \psi(z) \rangle = \int \psi(z) \, w(z) \, dz. \tag{8.6}$$

L'intégrale est prise sur toutes les valeurs possibles de la variable aléatoire z.

Ainsi, *la moyenne (espérance mathématique) de la fonction d'une variable aléatoire se calcule comme la somme des produits de cette fonction par la probabilité de la valeur de son argument*, i.e. d'après la formule (8.5) relative à une variable aléatoire discrète et d'après la formule (8.6) relative à une variable continue.

Utilisons cette règle pour déterminer une caractéristique très importante nommée *variance ou dispersion. C'est l'espérance mathématique de l'écart quadratique d'une variable aléatoire par rapport à sa valeur moyenne*, i.e.

$$D(n_i) = \langle (n_i - \langle n_i \rangle)^2 \rangle, \quad D(z) = \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle. \tag{8.7}$$

L'intérêt de cette caractéristique est dû au fait qu'elle détermine le degré de variance d'une variable aléatoire, i.e. dans un certain sens, la variance sert de mesure du hasard. Si une grandeur qui n'est pas due au hasard est envisagée comme une variable aléatoire qui avec la probabilité égale à l'unité prend la même valeur, il est clair que pour elle l'écart de la moyenne est nul, et par suite, la variance est nulle elle aussi. Ainsi, la variance d'une variable non aléatoire est nulle et pour une variable aléatoire elle est d'autant plus grande que la variance de ses valeurs est plus large.

Les formules (8.7) peuvent être mises sous une forme plus commode pour les calculs qui est obtenue dans ce qui suit simplement sur l'exemple d'une variable aléatoire continue, puisque dans le cas discret il suffit de remplacer l'intégration par la sommation.

Par définition de la variance

$$D(z) = \int (z - \langle z \rangle)^2 w(z)\, dz = \int (z^2 - 2z\langle z \rangle + \langle z \rangle^2) w(z)\, dz =$$

$$= \int z^2 w(z)\, dz - \int 2z\langle z \rangle w(z)\, dz + \int \langle z \rangle^2 w(z)\, dz.$$

Etant donné que $\langle z \rangle^2$ est simplement un nombre, la dernière intégrale s'écrit

$$\int \langle z \rangle^2 w(z)\, dz = \langle z \rangle^2 \int w(z)\, dz.$$

Pour une variable aléatoire on a la *condition de normalisation* de la densité de probabilité

$$\int w(z)\, dz = 1.$$

Elle découle du fait que les valeurs prises par la variable aléatoire et tirées des différents intervalles dz forment un groupe complet d'événements incompatibles. La condition de normalisation signifie que l'une des valeurs possibles sera prise par la variable aléatoire avec la probabilité égale à l'unité.

Dans l'expression de la variance l'avant-dernière intégrale se transforme de la façon suivante:

$$\int 2z\langle z \rangle w(z)\, dz = 2\langle z \rangle \int z w(z)\, dz = 2\langle z \rangle \langle z \rangle - 2\langle z \rangle^2.$$

Comme la première intégrale a le sens de la moyenne du carré de la variable aléatoire et doit être notée $\langle z^2 \rangle$, le résultat définitif, compte tenu de la condition de normalisation, s'écrit sous la forme

$$D(z) = \langle z^2 \rangle - 2\langle z \rangle^2 + \langle z \rangle^2 = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2. \qquad (8.8)$$

Pour une variable aléatoire discrète la formule est analogue:

$$D(n_i) = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2.$$

L'exemple de la variance permet de montrer sans peine que la moyenne d'une fonction de la variable aléatoire n'est pas égale à la valeur de cette fonction lorsqu'en guise d'argument on prend la moyenne de la variable aléatoire elle-même. En effet, dans ce cas on a à calculer la moyenne de la fonction $f(z) = z^2$. Cette moyenne est $\langle z^2 \rangle$ (le signe de la moyenne concerne toute la fonction), et ceci n'est pas égal à la moyenne quadratique $\langle z \rangle^2$. Si une telle égalité avait lieu, la variance serait nulle. Montrons qu'il n'en est pas ainsi sur l'exemple déjà décrit dans ce paragraphe.

Déterminons la *variance de la coordonnée* de la molécule observée dans un récipient rectangulaire. Pour utiliser (8.8) calculons $\langle z^2 \rangle$:

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^a z^2 \frac{1}{a} \, dz = \frac{a^2}{3}.$$

Puisque $\langle z \rangle = a/2$, d'après (8.8) on a

$$D(z) = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{12}.$$

Voici les *propriétés des valeurs moyennes et de la variance* très importantes pour les applications.

a) Si on additionne deux fonctions $f_1(x, y, z)$ et $f_2(x, y, z)$, où $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ est un vecteur aléatoire, *la moyenne de la somme des fonctions est égale à la somme de leurs moyennes.*

En effet, lorsque $\mathbf{r}$ est un vecteur aléatoire continu, on a

$$\langle [f_1(x, y, z) + f_2(x, y, z)] \rangle = \int (f_1 + f_2) w(x, y, z) \, d\tau =$$

$$= \int f_1 w(x, y, z) \, d\tau + \int f_2 w(x, y, z) \, d\tau = \langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle.$$

D'une façon analogue cette propriété se démontre pour les variables aléatoires discrètes.

b) Si la fonction d'un vecteur aléatoire $\mathbf{r}$ est multipliée par un nombre constant a, la moyenne du produit est égale au produit de la moyenne de la fonction par a. Cette propriété peut être formulée d'une autre façon : *un facteur constant peut être sorti de sous le signe de la moyenne.*

Ceci est démontré de la façon suivante :

$$\langle a f_1 \rangle = \int a f_1 w \, d\tau = a \int f_1 w \, d\tau = a \langle f_1 \rangle$$

(pour une variable aléatoire discrète la démonstration est analogue).

c) S'il existe plusieurs fonctions (par exemple, trois) $f_1(x)$, $f_2(y)$, $f_3(z)$ des composantes x, y, z d'un vecteur aléatoire $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ et si *les variables aléatoires x, y, z sont indépendantes* et

telles que

$$w(x, y, z)\,d\tau = w_x(x)\,dx \cdot w_y(y)\,dy \cdot w_z(z)\,dz,$$

la moyenne du produit $f_1(x) \cdot f_2(y) \cdot f_3(z)$ *est égale au produit de leurs moyennes.*

En effet

$$\langle f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \rangle = \int\int\int f_1(x) f_2(y) f_3(z) w_x(x) w_y(y) w_z(z)\,dx\,dy\,dz =$$

$$= \int f_1(x) w_x(x)\,dx \cdot \int f_2(y) w_y(y)\,dy \cdot \int f_3(z) w_z(z)\,dz = \langle f_1 \rangle \cdot \langle f_2 \rangle \cdot \langle f_3 \rangle.$$

d) *La variance de la somme de plusieurs variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances.*

Soient x, y, z des variables aléatoires indépendantes; alors, par définition

$$D(x + y + z) = \langle (x + y + z)^2 \rangle - \langle (x + y + z) \rangle^2.$$

Elevons au carré la première parenthèse du second membre et appliquons à la deuxième la propriété a):

$$D(x + y + z) = \langle (x^2 + y^2 + z^2 + 2xy + 2xz + 2yz) \rangle - (\langle x \rangle + \langle y \rangle + \langle z \rangle)^2.$$

Elevons au carré la deuxième parenthèse du second membre et appliquons à la première la propriété a):

$$D(x + y + z) = (\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle + \langle 2xy \rangle + \langle 2xz \rangle + \langle 2yz \rangle - \langle x \rangle^2 - \langle y \rangle^2 - \langle z \rangle^2 - 2\langle x \rangle \langle y \rangle - 2\langle x \rangle \langle z \rangle - 2\langle y \rangle \langle z \rangle).$$

D'après la propriété b) le facteur 2 est sorti de sous le signe de la moyenne de façon que, par exemple, $\langle 2xy \rangle = 2\langle xy \rangle$. De plus, puisque les grandeurs x, y, z sont indépendantes, d'après la propriété c)

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle, \quad \langle xz \rangle = \langle x \rangle \langle z \rangle, \quad \langle yz \rangle = \langle y \rangle \langle z \rangle$$

et on voit alors que tous les termes contenant les produits des moyennes des différentes variables aléatoires s'annulent mutuellement. On a donc

$$D(x + y + z) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 + \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 + \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = D(x) + D(y) + D(z),$$

ce qu'il fallait démontrer.

Dans toute une série de cas les propriétés mentionnées permettent de simplifier les calculs des moyennes et de la variance. Considérons encore à titre d'exemple le nombre de particules dans le volume $\Delta\tau$.

Si à chaque molécule on fait correspondre une variable aléatoire n_A qui prend la valeur 1 lorsque la molécule est observée dans $\Delta\tau$, et 0, lorsqu'elle est hors de ce volume, le nombre de particules dans $\Delta\tau$ peut être envisagé comme une somme de ces variables aléatoires pour toutes les molécules du gaz. D'après la propriété a) la moyenne du nombre de particules est égale à la somme des espérances mathématiques de n_A. Cette dernière grandeur se calcule d'après la formule générale

$$\langle n_A \rangle = 1 \cdot \frac{\Delta\tau}{V} + 0 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = \frac{\Delta\tau}{V}.$$

L'espérance mathématique étant la même pour toutes les molécules, leur somme se calcule en multipliant l'expression obtenue par le nombre total de molécules N. Ainsi,

$$\langle n \rangle = N \frac{\Delta\tau}{V}.$$

Le calcul de la variance du nombre de particules dans $\Delta\tau$ est tout aussi simple. D'abord il faut trouver $\langle n_A^2 \rangle$:

$$\langle n_A^2 \rangle = 1^2 \cdot \frac{\Delta\tau}{V} + 0^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = \frac{\Delta\tau}{V},$$

puis la variance de cette quantité:

$$D_{n_A} = \langle n_A^2 \rangle - \langle n_A \rangle^2 = \frac{\Delta\tau}{V} - \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = \frac{\Delta\tau}{V}\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right).$$

La variance du nombre total de particules dans $\Delta\tau$ est déterminée en appliquant la propriété d). Elle vaut

$$D = N \cdot D_{n_A} = N \frac{\Delta\tau}{V}\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right). \tag{8.9}$$

Le calcul direct de cette quantité s'avère bien plus laborieux.

§ 9. Distribution de Poisson

Nous avons dit au chapitre précédent que lorsque le nombre N de molécules est grand l'utilisation de la distribution binomiale pour le calcul des probabilités est incommode, et nous avons obtenu la formule de Stirling qui rend plus facile le calcul des factorielles des grands nombres. Cette formule permet de simplifier la distribution binomiale et de la ramener à d'autres distributions plus commodes pour le calcul.

Dans le présent paragraphe nous examinerons le cas lorsque pour de grandes valeurs du nombre N l'intérêt est porté surtout aux petites valeurs du nombre de molécules n dans le volume $\Delta\tau$, i.e. nous supposerons que les grandes valeurs de n sont si peu probables que nous pouvons les négliger. Supposons, par exemple, que le récipient con-

tient N molécules, où N est de l'ordre de 10^{19}, et que le volume extrait $\Delta\tau$ est si petit devant le volume total V du récipient qu'on peut y observer $n = 0, 1, 2, 3$ molécules et il est très peu probable que leur nombre dépasse, disons, $n = 10$. Pour ce faire, le volume doit être tel que le nombre moyen de molécules qu'il contient et qui est égal d'après (8.3) à $\langle n \rangle = N(\Delta\tau/V)$ soit bien inférieur au nombre limite choisi $n = 10$, par exemple $\langle n \rangle = 3$. Certes, le nombre 3 est arbitraire et on pourrait aussi bien le remplacer par un autre nombre assez petit devant N ; mais avec des $\langle n \rangle$ relativement grands, il est plus commode de faire intervenir une autre approximation de la distribution binomiale décrite au paragraphe suivant et inapplicable pour de petites valeurs de $\langle n \rangle$ (pour $\langle n \rangle \leqslant 3$).

D'après la formule de la distribution binomiale (5.1) la valeur exacte de la probabilité est de la forme

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}.$$

En profitant du fait que N et $N - n$ sont des nombres très grands, remplaçons leurs factorielles d'après la formule de Stirling:

$$W(n) = \frac{N^N e^{-N} N^{1/2}\sqrt{2\pi}}{n!\,(N-n)^{N-n}\,e^{-N+n}\,(N-n)^{1/2}\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}.$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par $\sqrt{2\pi}N^{N-n}N^{1/2}e^{-N}$ on peut obtenir

$$W(n) = \frac{N^n(\Delta\tau/V)^n(1-\Delta\tau/V)^{N-n}}{n!\,(1-n/N)^{N-n}\,e^n\,(1-n/N)^{1/2}}. \tag{9.1}$$

Le facteur qui figure au dénominateur

$$(1-n/N)^{N-n} = \frac{(1-n/N)^N}{(1-n/N)^n}$$

est transformé de la façon suivante. L'analyse nous enseigne que pour $N \to \infty$ (i.e. pour les N pratiquement assez grands) l'expression $(1 - n/N)^N$ est égale à e^{-n}. Puisque n/N est une quantité très petite, l'expression $(1 - n/N)^n$ est proche de l'unité. En effet, si $n \ll \sqrt{N}$, par exemple $n = 0{,}3\sqrt{N}$, il vient

$$\left(1-\frac{n}{N}\right)^n = \left(1-\frac{0{,}3}{\sqrt{N}}\right)^{0{,}3\sqrt{N}} = \left[\left(1-\frac{0{,}3}{\sqrt{N}}\right)^{\sqrt{N}}\right]^{0{,}3} =$$

$$= (e^{-0{,}3})^{0{,}3} = e^{-0{,}09} = 0{,}91.$$

De la sorte,

$$(1 - n/N)^{N-n} \simeq e^{-n}.$$

Naturellement, avec les restrictions avancées, l'autre facteur du dénominateur de (9.1) vaut aussi à peu près l'unité:

$$(1 - n/N)^{1/2} \simeq 1.$$

Pour achever le calcul il reste à examiner l'expression qui figure au numérateur de (9.1):

$$\left(1-\frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}=\frac{\left(1-\frac{N(\Delta\tau/V)}{N}\right)^{N}}{(1-\Delta\tau/V)^{n}}. \tag{9.2}$$

Si $n\Delta\tau \ll V$, par analogie avec ce qui précède le dénominateur de (9.2) vaut l'unité. La quantité $N(\Delta\tau/V)$ égale à la moyenne du nombre de molécules dans $\Delta\tau$, que nous noterons $\langle n\rangle$, est bien inférieure à N par hypothèse; on a donc

$$\left(1-\frac{\langle n\rangle}{N}\right)^{N}=e^{-\langle n\rangle}.$$

Ainsi, il s'avère que pour la probabilité qui nous intéresse on a l'expression suivante:

$$W(n)=\frac{[N(\Delta\tau/V)]^{n}e^{-\langle n\rangle}}{n!e^{-n}e^{n}}=\frac{\langle n\rangle^{n}e^{-\langle n\rangle}}{n!}. \tag{9.3}$$

La formule (9.3) s'appelle *distribution de Poisson*. Elle détermine la probabilité pour que n molécules soient observées dans $\Delta\tau$ (pour la valeur moyenne du nombre de molécules dans $\Delta\tau$ égale à $\langle n\rangle$) et elle est vérifiée, si le nombre total de molécules dans le récipient est bien supérieur à $\langle n\rangle^2$.

La distribution de Poisson étant le cas limite de la distribution binomiale pour $\langle n\rangle^2 \ll N$ ou, autrement dit, pour $\langle n\rangle/N = \Delta\tau/V \to 0$, la variance d'une variable aléatoire qui obéit à la distribution de Poisson s'obtient de (8.9) par le même passage à la limite, i.e. s'avère égale à la moyenne du nombre n:

$$D = \langle n\rangle. \tag{9.4}$$

§ 10. Distribution de Gauss

Il existe encore une autre approximation qui peut être appliquée lorsque non seulement le nombre total N de molécules est grand, mais aussi le nombre n de molécules contenues dans le volume élémentaire $\Delta\tau$, ainsi que le nombre de molécules $N-n$ hors de ce volume. Ce cas se réalise souvent dans la pratique, puisque pour qu'il ait lieu, il suffit que le nombre moyen de molécules dans le volume élémentaire $\Delta\tau$

$$\langle n\rangle = N\,\Delta\tau/V \tag{10.1}$$

soit grand, mais pas très proche de leur nombre total N, i.e. le volume $\Delta\tau$ ne doit pas être trop petit devant V sans être très proche du volume total. Comme on le verra par la suite, la distribution de Gauss est déjà assez exacte avec $\langle n\rangle$ et $N-\langle n\rangle$ supérieurs à 3, et sa précision est d'autant plus grande que $\langle n\rangle$ et $N-\langle n\rangle$ sont plus grands.

La probabilité de la présence dans le volume élémentaire $\Delta\tau$ de n molécules, sous la condition que leur nombre moyen $\langle n \rangle$ contenu dans $\Delta\tau$ et leur nombre moyen $N - \langle n \rangle$ hors de ce volume soient suffisamment grands, est donnée par la formule qui porte le nom de *distribution de Gauss*:

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}. \tag{10.2}$$

Le plus souvent on recourt à la distribution de Gauss (10.2) lorsque le nombre de molécules contenues dans $\Delta\tau$ est très grand. Pratiquement, il est presque toujours inutile de connaître la probabilité de la présence dans $\Delta\tau$ exactement de n molécules; on s'intéresse ordinairement à la probabilité δW pour que le nombre de molécules présentes varie de n à $n + \delta n$. Si δn est une quantité assez petite (bien inférieure à $\sqrt{D}$), pour tout n de l'intervalle δn la probabilité $W(n)$ calculée d'après (10.2) est pratiquement la même. Ceci fait que la probabilité δW est fournie par le produit de la probabilité $W(n)$ prise pour une certaine valeur (n'importe laquelle) de n dans l'intervalle envisagé par l'intervalle δn, i.e.

$$\delta W = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} \delta n. \tag{10.3}$$

La formule (10.3) montre que pour un grand nombre de molécules, la variable n peut être considérée comme une variable aléatoire continue et la probabilité pour que ses valeurs soient comprises entre n et $n + \delta n$ est définie par la formule (10.3), i.e. la densité de probabilité correspondante s'écrit

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}.$$

S'il faut calculer la probabilité W pour que n soit compris dans l'intervalle de n_1 à n_2, et l'intervalle n'est pas supposé petit devant $\sqrt{D}$, il faut tenir compte de la variation de la densité de probabilité dans cet intervalle et utiliser la règle ordinaire pour les variables aléatoires continues:

$$W = \int_{n_1}^{n_2} w(n)\, dn = \int_{n_1}^{n_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}\, dn.$$

De même en calculant la valeur moyenne de la fonction $f(n)$ du nombre de molécules n il convient de profiter de la règle de calcul des valeurs moyennes valable pour les variables aléatoires continues:

$$\langle f(n) \rangle = \int f(n)\, w(n)\, dn = \int f(n) \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}\, dn.$$

D'après le sens de la variable n les limites de la dernière intégrale ne peuvent pas être inférieures à 0 et supérieures à N; pourtant, puisque dès le début nous avons supposé que de grands écarts de n par rapport à la valeur moyenne sont peu probables, et comme nous le montrerons au § 13, pour de grands $\langle n \rangle$ il en est réellement ainsi, nous pouvons, sans porter atteinte à la précision, remplacer ces limites respectivement par « moins » et « plus » l'infini, de sorte que finalement

$$\langle f(n) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(n) \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn. \qquad (10.4)$$

Il convient de noter que la distribution de Gauss est très fréquente dans la pratique et décrit le comportement de nombreuses variables aléatoires continues, i.e. elle est valable non seulement pour le cas envisagé mais également pour bien d'autres cas. Et ceci pour les raisons suivantes. Lorsque le nombre d'épreuves est grand, la distribution de Gauss est une distribution limite pour toute une série de distributions. Il existe un théorème dont l'importance lui a valu le nom de *théorème limite central de la théorie des probabilités*; ce théorème établit les conditions très générales suffisantes pour que la distribution limite soit gaussienne, ou comme on dit encore *normale*. Une large extension de la loi normale de la distribution des probabilités a donné prétexte à une plaisanterie: les physiciens considèrent l'extension universelle de la loi normale comme un théorème mathématique, et les mathématiciens, comme un fait établi empiriquement. Il convient, certes, de retenir que la distribution de Gauss, bien que très fréquente, n'est pas la seule possible.

Si une variable aléatoire continue z obéit à la loi normale, la probabilité dW *pour que ses valeurs soient comprises dans l'intervalle de* z *à* $z + dz$ *est définie par la formule*

$$dW(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(z-\langle z \rangle)^2/(2D)} dz, \qquad (10.5)$$

où $\langle z \rangle$ *est la valeur moyenne et* D *la variance de* z.

A titre de conclusion comparons la formule approximante de Gauss (10.2) avec la formule binomiale. La figure 1.6 montre cette dernière pour le cas où $N = 6$ et $\Delta\tau/V = 0{,}5$. Les résultats de calcul de ces mêmes quantités d'après (10.2) sont visualisés par de petites croix ($\langle n \rangle = N\,\Delta\tau/V = 3$, $D = N\,\Delta\tau/\{V[1 - (\Delta\tau/V)]\} = 1{,}51$). On voit que même dans ce cas où les $\langle n \rangle$ et les $N - \langle n \rangle$ ne sont pas si grands, les résultats obtenus sont assez proches. Et lorsque ces quantités sont plus importantes, la différence entre le calcul d'après la formule binomiale exacte et d'après la formule de Gauss devient parfaitement négligeable.

§ 11. Probabilité comme mesure de l'imprévisibilité

La probabilité d'un événement peut servir de mesure de son *imprévisibilité*. Ceci est assez évident du point de vue qualitatif. Si la probabilité est faible, la réalisation de l'événement est rare et, par suite, il se range dans la catégorie des événements imprévisibles. Au contraire, si sa probabilité est proche de l'unité, on l'observe souvent et de ce point de vue c'est un phénomène commun.

En informatique *la mesure de l'imprévisibilité est donnée par convention par le logarithme népérien de sa probabilité w pris avec le signe contraire*: $-\ln w$.

La mesure de l'imprévisible ainsi choisie traduit un bon nombre de nos idées intuitives sur les propriétés qu'elle doit posséder. En effet, la probabilité est une grandeur inférieure à l'unité et, par suite, son logarithme pris avec le signe « moins » est positif, i.e. l'imprévisibilité est une grandeur positive. Si un événement est certain, sa probabilité vaut l'unité et son logarithme est nul, de sorte que son imprévisibilité est nulle elle aussi. Enfin, si l'événement se compose de deux événements simples indépendants, sa probabilité étant égale au produit des probabilités, l'imprévisibilité de cet événement complexe est égale à la somme des imprévisibilités des événements simples qui le composent.

Pour illustrer cette affirmation, considérons un exemple. Soit un récipient contenant trois molécules, où on a extrait un volume égal à 0,1 du volume total, i.e. $\Delta\tau/V = 0{,}1$. Quelle sera l'imprévisibilité pour trois molécules de se trouver dans ce volume? En vertu de la loi binomiale (cf. également le tableau 1) la probabilité de l'événement qui nous intéresse est

$$W(3) = (\Delta\tau/V)^3 = 10^{-3}.$$

Il s'ensuit que son imprévisibilité

$$-\ln W(3) = 3 \ln 10 = 6{,}9.$$

Ce même résultat peut s'obtenir d'une façon quelque peu différente. L'événement envisagé consiste à observer simultanément trois événements indépendants, notamment, la présence de chacune des trois molécules dans le volume $\Delta\tau$. Puisque la probabilité pour une molécule de se trouver dans $\Delta\tau$ est $\Delta\tau/V = 0{,}1$, l'imprévisibilité de cet événement

$$-\ln W = \ln 10 = 2{,}3.$$

L'imprévisibilité d'observer dans ce volume trois molécules est trois fois plus grande, i.e. on obtient le même résultat.

Le rapport $\Delta\tau/V$ étant petit, la présence des molécules dans $\Delta\tau$ est peu probable; il serait donc bien moins étrange que les trois molécules se trouvent hors de $\Delta\tau$. Quelle est l'imprévisibilité de cet

événement? Puisque la probabilité correspondante est

$$W(0) = (1 - \Delta\tau/V)^3 = 0{,}9^3,$$

compte tenu que $\Delta\tau \ll 1$, l'imprévisibilité vaut

$$-3 \ln (1 - \Delta\tau/V) \simeq 3 (\Delta\tau/V) = 0{,}3.$$

Dans ce cas sa valeur numérique est bien inférieure que dans le cas précédent.

Si la mesure permet d'établir que l'événement a eu lieu et que, par exemple, les trois molécules ont été présentes dans $\Delta\tau$, cela signifie que l'événement est devenu certain et que son imprévisibilité est nulle. La diminution de cette dernière résultant de la mesure peut être envisagée comme la mesure de l'information ainsi obtenue. L'imprévisibilité finale étant nulle, sa diminution est égale à sa valeur initiale et donc *l'expression* $-\ln W(A)$ *est également une mesure de la quantité d'information obtenue empiriquement, qui montre que l'événement A a été réalisé.*

§ 12. Entropie et désordre

Nous avons introduit ci-dessus le concept de la mesure de l'imprévisibilité d'un événement aléatoire. Supposons que nous envisageons un groupe complet d'événements incompatibles. Chacun de ces événements possède son imprévisibilité et la question se pose de savoir une caractéristique générale propre à tout le système. Une telle caractéristique appelée *entropie* ou *entropie d'information* est introduite comme moyenne des imprévisibilités pour le système tout entier, i.e. l'imprévisibilité de chaque i-ième événement est multipliée par la probabilité de cet événement W_i et tous les résultats obtenus sont additionnés. Ainsi, en notant l'entropie S, on peut écrire la définition mathématique de cette grandeur

$$S = -\sum_{i=1}^{N} W_i \ln W_i, \tag{12.1}$$

où la sommation est étendue à tous les événements qui forment un groupe complet. L'entropie caractérise le degré d'incertitude ou de désordre propre à une situation donnée. Pour expliciter le sens de l'entropie, reprenons l'exemple dans lequel la molécule A observée dans le récipient de volume V peut tomber ou ne pas tomber dans le volume dégagé $\Delta\tau$.

Supposons d'abord que $\Delta\tau$ est très petit par rapport à V. Il est intuitivement clair que dans ce cas l'incertitude de la situation est très faible, puisqu'on est presque sûr que la molécule sera hors de $\Delta\tau$. L'entropie traduit cette idée. En effet, la probabilité pour que la molécule se trouve dans $\Delta\tau$ est $W_1 = \Delta\tau/V$, et celle de son absen-

ce dans ce volume est $W_2 = 1 - W_1 = 1 - (\Delta\tau/V)$. L'entropie s'écrit donc

$$S = -\frac{\Delta\tau}{V}\ln\frac{\Delta\tau}{V} - \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)\ln\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right).$$

Si $\Delta\tau/V$ est très petit, un facteur du premier terme de la somme tend vers zéro, et l'autre, vers $-\infty$. Pourtant, étant donné qu'avec la diminution de $\Delta\tau/V$ l'accroissement de $-\ln(\Delta\tau/V)$ est très lent, avec $(\Delta\tau/V) \to 0$, le produit tend vers zéro *). Le premier facteur du deuxième terme de la somme tend vers l'unité, et le deuxième, vers zéro, de sorte que pour $\Delta\tau/V$ petit il est également très petit. Ainsi, avec $\Delta\tau/V$ petit la valeur de l'entropie est petite elle aussi.

On voit aisément qu'il en est absolument de même lorsque le volume $\Delta\tau$ est voisin de V. Dans ce cas on est presque sûr que la molécule A se trouve dans $\Delta\tau$. L'incertitude de la situation est très faible et la valeur de l'entropie est encore proche de zéro.

Et alors, quand l'incertitude est-elle donc la plus grande? Essayons de répondre à cette question en établissant les conditions dans lesquelles l'entropie est maximale et en la considérant comme fonction de probabilité $W_1 = \Delta\tau/V$. D'après la règle générale de calcul du maximum d'une fonction, dérivons S par rapport à la probabilité et annulons la dérivée pour obtenir

$$\frac{dS}{dW_1} = \frac{d}{dW_1}[-W_1\ln W_1 - (1-W_1)\ln(1-W_1)] =$$

$$= -\ln W_1 - 1 + \ln(1-W_1) + 1 = 0. \qquad (12.2)$$

Cette égalité entraîne que $W_1 = (1 - W_1)$ ou

$$W_1 = \Delta\tau/V = 1/2. \qquad (12.3)$$

Ainsi, la situation est la plus incertaine lorsque $\Delta\tau$ est égale à la moitié de V.

Résumons: *la mesure de l'incertitude ou du désordre définie par un certain groupe complet d'événements incompatibles de probabilités W_i, est donnée par la fonction de ces probabilités* (12.1) *appelée entropie d'information.*

---

*) D'après la règle de L'Hospital, on a

$$\lim_{x\to 0}(x\ln x) = \lim_{x\to 0}\left[\frac{\frac{d\ln x}{dx}}{\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right)}\right] = \lim_{x\to 0}\left[\frac{(1/x)}{-(1/x^2)}\right] = \lim_{x\to 0}(-x) = 0.$$

PARTIE II

STATISTIQUE CLASSIQUE DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE

CHAPITRE 3

DISTRIBUTION DE MAXWELL

§ 13. Répartition des particules dans l'espace en l'absence des champs de forces extérieurs

Si les champs de forces extérieurs sont absents, les particules, par exemple les molécules d'un gaz parfait, se répartissent régulièrement suivant le volume du récipient. En effet, au § 2 nous avons exposé les considérations qui permettent d'admettre que la probabilité pour une molécule de se trouver dans le volume $\Delta\tau$, partie du récipient V, est égale à $\Delta\tau/V$ et ne dépend pas de la forme et de la position de ce volume. Le nombre moyen de molécules dans $\Delta\tau$, leur nombre total étant N, se calcule d'après la relation (8.3)

$$\langle n \rangle = N\,\Delta\tau/V$$

et s'avère ainsi le même pour des volumes $\Delta\tau$ quelconques égaux en grandeur. Autrement dit, la moyenne de la concentration, i.e. du nombre de molécules par unité de volume ($\Delta\tau = 1$) est une constante.

L'égalité des moyennes de la concentration n'entraîne pas encore qu'à tout instant les nombres de molécules dans le volume $\Delta\tau$ et le volume équivalent $\Delta\tau'$ sont égaux entre eux. Au contraire, le nombre réel de molécules n se distingue généralement de $\langle n \rangle$ et diffère pour ces deux volumes qui ne coïncident pas. L'écart du nombre de molécules par rapport à la moyenne s'appelle *fluctuation*. On montre sans peine que dans la plupart des cas présentant de l'intérêt du point de vue pratique, les fluctuations sont très petites et peuvent être négligées. En voici un exemple.

Supposons qu'un volume $V = 10$ cm^3 contient du gaz parfait à nombre total de molécules $N = 2{,}69 \cdot 10^{20}$, ce qui correspond aux conditions normales (température 0° C et pression atmosphérique). Dégageons en pensée de ce volume une partie $\Delta\tau$ égale à un pour cent de V, i.e. $\Delta\tau = 0{,}1$ cm^3. Le nombre moyen de molécules dans $\Delta\tau$ est $\langle n \rangle = 0{,}01N = 2{,}69 \cdot 10^{18}$, alors que le nombre moyen de molécules hors de ce volume $N - \langle n \rangle \simeq 2{,}66 \cdot 10^{20}$. Comme nous l'avons montré au § 10, pour des nombres $\langle n \rangle$ et $N - \langle n \rangle$ aussi grands, le

nombre de molécules n dans le volume $\Delta\tau$ peut être envisagé comme une variable aléatoire continue, dont la densité de probabilité est déterminée par la distribution de Gauss (10.3). On calcule sans peine la probabilité de n'importe quel écart de la moyenne. Calculons, par exemple, la probabilité de la présence dans $\Delta\tau$ du nombre de molécules différant de la valeur moyenne de plus de 0,01 %. Autrement dit, intéressons-nous à la probabilité que n sera soit inférieur à $\langle n\rangle(1-10^{-4})$, soit supérieur à $\langle n\rangle(1+10^{-4})$. La probabilité correspondante vaut

$$W = \int_{-\infty}^{\langle n\rangle(1-10^{-4})} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n\rangle)^2/(2D)}\, dn + \int_{\langle n\rangle(1+10^{-4})}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n\rangle)^2/(2D)}\, dn.$$

Si on introduit la notation $n - \langle n\rangle = \Delta n$, il vient

$$W = \int_{-\infty}^{-10^{-4}\langle n\rangle} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2/(2D)} d(\Delta n) + \int_{10^{-4}\langle n\rangle}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2/(2D)} d(\Delta n).$$

La fonction intégrée est paire et les deux intégrales qu'on prend dans les limites symétriques sont donc égales l'une à l'autre, de sorte que

$$W = 2\int_{10^{-4}\langle n\rangle}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2/(2D)} d(\Delta n).$$

Il est fréquent que la statistique s'intéresse à des intégrales analogues; il est donc sensé d'envisager de plus près leur calcul. Introduisons d'abord une nouvelle variable $x = \Delta n/\sqrt{D}$ et notons

$$x_0 = 10^{-4}\langle n\rangle/\sqrt{D};$$

alors,

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2}\, dx.$$

La fonction

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2}\, dx \qquad (13.1)$$

s'appelle *intégrale de probabilité* ou *fonction des erreurs* et les tables de ses valeurs sont données dans les ouvrages de référence mathématiques. $\Phi(x_0)$ détermine

la probabilité pour qu'une variable aléatoire x répartie suivant la loi de Gauss s'avère inférieure en valeur absolue à x_0. Si $x_0 = \infty$, le sens de l'intégrale de probabilité rend clair que

$$\Phi(\infty) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2/2}\, dx = 1.$$

Maintenant nous pouvons écrire

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2/2}\, dx - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2}\, dx = 1 - \Phi(x_0). \qquad (13.2)$$

C'est pourquoi quand les tables de la fonction des erreurs sont disponibles, W se calcule sans peine. Si $x_0 \leqslant 1$ ou, au contraire, $x_0 \geqslant 1$, la valeur de l'intégrale de probabilité se détermine même sans les tables. Comme le montre l'annexe 1, avec $x_0 \leqslant 1$

$$\Phi(x_0) \simeq \frac{2}{\sqrt{2\pi}} x_0, \qquad (13.3)$$

et avec $x_0 \geqslant 2$, l'intégrale de probabilité est évaluée par la formule

$$\Phi(x_0) \simeq 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}. \qquad (13.4)$$

Appliquons les résultats obtenus au calcul de la probabilité qui nous intéresse. Puisque d'après la formule donnée à la fin du § 10 la variance

$$D = N \frac{\Delta\tau}{V}\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = \langle n\rangle \left(1 - \frac{\langle n\rangle}{N}\right) \approx \langle n\rangle,$$

il vient

$$x_0 = 10^{-4} \langle n\rangle / \sqrt{D} = 10^{-4} \sqrt{\langle n\rangle}.$$

Avec $\langle n\rangle = 2{,}69 \cdot 10^{18}$ ceci donne $x_0 = 1{,}64 \cdot 10^5$, de sorte qu'avec une précision très élevée on peut appliquer la relation (13.4). A l'aide de (13.4) on tire de (13.2)

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}, \qquad (13.5)$$

i.e. la valeur numérique de W est de l'ordre de $e^{-1{,}35 \cdot 10^{10}} = 10^{-0{,}58 \cdot 10^{10}}$.

Il est difficile même de s'imaginer comme la probabilité de cet événement est petite. A titre d'illustration on peut la comparer à la probabilité pour qu'un singe tape à la machine à écrire dans l'ordre requis et sans aucune erreur le texte intégral de « Guerre et paix » (exemple d'Emile Borel). Dans une des éditions du roman ses trois volumes comptaient 2330 pages. Si on admet que chaque page compte 45 lignes, et le nombre de signes dans une ligne, y compris les blancs, est de 50, le nombre total de signes dans l'ouvrage est d'environ $5{,}25 \cdot 10^6$. Puisqu'on suppose que le singe tapera sur le clavier au hasard, la probabilité de pousser la touche concrète est de 1/50 (le nombre total de touches est de 50).

En admettant que tous les signes sont imprimés indépendamment, on obtient aisément la probabilité cherchée:

$$W = (1/50)^{5,25 \cdot 10^6} = 10^{-8,9 \cdot 10^7},$$

i.e. elle est de $10^{0,57 \cdot 10^{10}}$ fois plus grande que celle d'une augmentation négligeable de la concentration des molécules dans le volume $\Delta\tau$!

Ainsi, *en l'absence de forces extérieures la concentration moyenne des particules est la même dans tout le récipient et on peut admettre que la concentration réelle est égale à sa valeur moyenne, du fait que, le nombre de particules étant très grand, même un écart très faible de la moyenne présente une probabilité négligeable.*

Pour justifier cette conclusion, il est très important que le nombre de particules soit grand. Si on admet, par exemple, que le volume $\Delta\tau = 10^{-3}\ \mu m^3 = 10^{-15}\ cm^3$, le nombre moyen de particules qu'il contient sera $\langle n \rangle = 2{,}69 \cdot 10^4$, i.e. bien plus petit que dans le cas précédent, où $\langle n \rangle = 2{,}69 \cdot 10^{18}$. La valeur de la variance est $D = \langle n \rangle$. La probabilité pour la concentration de s'écarter de sa valeur moyenne de plus de 0,01 % est déterminée par l'expression (13.1), mais avec une autre valeur du paramètre x_0, à savoir

$$x_0 = 10^{-4} \langle n \rangle / \sqrt{D} = 10^{-4} \sqrt{\langle n \rangle} = 1{,}64 \cdot 10^{-2}.$$

Puisque x_0 s'avère bien inférieur à l'unité, en appliquant (13.2) et (13.3) on trouve

$$W = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, x_0 = 0{,}984,$$

i. e. l'événement est pratiquement certain. Toutefois, les écarts de la concentration supérieurs à 10 % de la valeur moyenne sont peu probables. En effet, dans ce cas

$$x_0 = \frac{10^{-1} \langle n \rangle}{\sqrt{D}} = 10^{-1} \sqrt{\langle n \rangle} = 16{,}4$$

et d'après (13.5)

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{16{,}4} e^{-16{,}42/2} = 1{,}9 \cdot 10^{-60}.$$

Ainsi, dans de petits volumes contenant un nombre relativement petit de particules, les fluctuations relatives peuvent être discernables. Pour certains phénomènes leur rôle est très important. En particulier, les fluctuations de la densité de l'air expliquent la diffusion de la lumière solaire par l'atmosphère et la couleur bleue du ciel. Cette dernière est liée à ce que le rayonnement solaire d'une longueur d'onde plus courte (bleue) est diffusé plus intensément que le rayonnement rouge dont la longueur d'onde est plus grande.

§ 14. Densité de probabilité pour les impulsions des molécules

Après avoir élucidé la question de la répartition des particules (molécules) dans l'espace, nous pouvons nous intéresser aux valeurs éventuelles de leur vitesse v ou de leur impulsion $\mathbf{p} = m_0\mathbf{v}$ (m_0 est la masse de la particule). En fait, les gaz possèdent des molécules dont l'impulsion a les valeurs les plus différentes et du point de vue de la théorie des probabilités il ne faut donc connaître que la probabilité de telles ou telles valeurs du moment. Autrement dit, en statistique l'impulsion des molécules contenues dans un récipient est considérée comme une variable aléatoire continue et pour la définir il faut connaître la densité de probabilité correspondante que nous noterons $w_{\mathbf{p}}$.

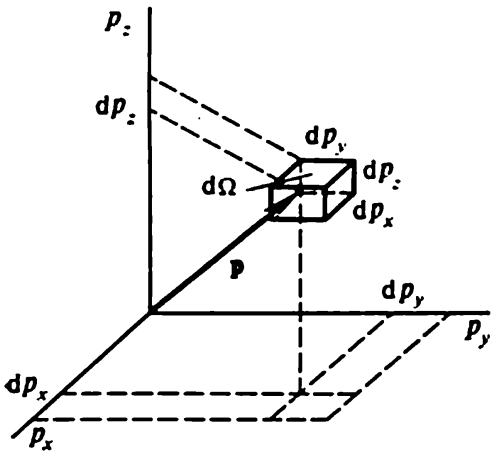


Fig. 3.1

Pour ce qui suit il est commode d'introduire la notion de l'espace des impulsions. Portons sur les axes d'un système de coordonnées cartésiennes les composantes de l'impulsion d'une molécule (fig. 3.1). Si nous nous intéressons à la probabilité dW pour que les composantes de l'impulsion d'une molécule déterminée soient comprises respectivement dans les intervalles

$$p_x \div (p_x + dp_x); \quad p_y \div (p_y + dp_y); \quad p_z \div (p_z + dp_z),$$

ces conditions peuvent être formulées d'une façon suggestive à l'aide de l'espace des impulsions. Les contraintes imposées signifient du point de vue géométrique que l'extrémité du vecteur impulsion mené de l'origine des coordonnées tombe à l'intérieur de l'élément de volume rectangulaire $d\Omega$ de l'espace des impulsions représenté sur la figure 3.1. Puisque les côtés du volume sont respectivement égaux à dp_x, dp_y, dp_z, il vient

$$d\Omega = dp_x\, dp_y\, dp_z. \tag{14.1}$$

La probabilité dW qui nous intéresse peut être mise sous la forme $dW = w_{\mathbf{p}}\, d\Omega$, où $w_{\mathbf{p}}$ est la densité de probabilité de l'impulsion qu'il faut trouver.

Maxwell a été le premier à établir que pour obtenir la forme de $w_{\mathbf{p}}$ il suffit d'utiliser les hypothèses suivantes:

a) toutes les directions dans l'espace sont équivalentes et, de ce fait, toute direction du mouvement de la particule, i.e. toute direc-

tion de l'impulsion a la même probabilité. Cette propriété s'appelle parfois *propriété d'isotropie* de la densité de probabilité $w_{\mathbf{p}}$;

b) les mouvements suivant les trois axes réciproquement perpendiculaires sont *indépendants*, i.e. la valeur de la composante x de l'impulsion ne dépend pas des valeurs de ses composantes p_y ou p_z.

La deuxième contrainte est moins évidente que la première et elle devient simplement incorrecte si on prend en considération le mouvement avec une vitesse proche de la vitesse de la lumière, i.e. les effets de la théorie de la relativité. En effet, puisque d'après la théorie de la relativité le mouvement avec une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière est impossible, cela signifie que les composantes de la vitesse suivant les différents axes sont liées entre elles par l'inégalité

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \leqslant c^2.$$

Ainsi, par exemple, si $v_x \approx c$, ceci n'est possible que pour $v_y \approx \approx v_z \approx 0$. De la sorte, il faut être prêt à ce que les conclusions obtenues sur la base des hypothèses adoptées ne satisferont pas aux exigences de la théorie de la relativité.

Pour s'approcher de la résolution du problème posé, considérons la densité de probabilité pour l'*une* des composantes de l'impulsion, par exemple p_x. La probabilité $\mathrm{d}W_{px}$ pour que la composante p_x se trouve dans l'intervalle $p_x \div (p_x + \mathrm{d}p_x)$ peut s'écrire sous la forme

$$\mathrm{d}W_{px} = w_{px}\,\mathrm{d}p_x, \tag{14.2}$$

où w_{px} est la densité de probabilité de p_x. Puisque d'après la propriété d'isotropie, la probabilité des valeurs des composantes p_x et $-p_x$ est la même, la densité de probabilité w_{px} est une fonction paire, i.e. elle dépend du carré de p_x:

$$w_{p_x} = \varphi\,(p_x^2). \tag{14.3}$$

D'après la même propriété d'isotropie les densités de probabilité des deux autres composantes s'expriment d'une façon analogue:

$$w_{p_y} = \varphi\,(p_y^2); \quad w_{p_z} = \varphi\,(p_z^2), \tag{14.3'}$$

où φ est la même fonction. En utilisant l'indépendance des composantes, il est facile d'exprimer la densité de probabilité $w_{\mathbf{p}}$ en fonction des densités de probabilité w_{p_x}, w_{p_y}, w_{p_z}. En effet, la probabilité pour que l'impulsion $\mathbf{p}$ se trouve dans le volume élémentaire de l'espace des impulsions $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$ est égale à

$$\mathrm{d}W = w_{\mathbf{p}}\,\mathrm{d}\Omega. \tag{14.4}$$

D'autre part, cet événement est équivalent à ce que la composante p_x se situe dans l'intervalle $p_x \div (p_x + \mathrm{d}p_x)$, la composante p_y,

dans l'intervalle $p_y \div (p_y + dp_y)$ et p_z, dans $p_z \div (p_z + dp_z)$. L'indépendance de ces événements permet de mettre la probabilité (14.4) sous forme du produit:

$$w_p\, d\Omega = w_{p_x}\, dp_x \cdot w_{p_y}\, dp_y \cdot w_{p_z}\, dp_z = \varphi(p_x^2)\cdot\varphi(p_y^2)\cdot\varphi(p_z^2)\, dp_x\, dp_y\, dp_z.$$

Si on tient compte de (14.1), la dernière égalité entraîne

$$w_p = \varphi(p_x^2)\cdot\varphi(p_y^2)\cdot\varphi(p_z^2).$$

La densité de probabilité w_p ne devant pas dépendre de la direction de l'impulsion (propriété d'isotropie), elle ne dépend donc que de sa valeur, i.e.

$$w_p = \psi(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \psi(p^2),$$

où ψ est une fonction pour le moment inconnue. La dernière égalité et l'égalité précédente conduisent à la relation

$$\psi(p^2) = \varphi(p_x^2)\cdot\varphi(p_y^2)\cdot\varphi(p_z^2). \tag{14.5}$$

La condition (14.5) permet de déterminer la forme des fonctions inconnues φ et ψ, i.e. calculer les densités de probabilité w_p et w_{p_x}. A cet effet calculons le logarithme de (14.5):

$$\ln\psi = \ln\varphi(p_x^2) + \ln\varphi(p_y^2) + \ln\varphi(p_z^2).$$

Dérivons maintenant cette identité par rapport à p_x:

$$\frac{\psi'}{\psi}\, 2p_x = \frac{\varphi'}{\varphi}\, 2p_x, \tag{14.6}$$

où on désigne par l'accent la dérivée de la fonction correspondante par rapport à son argument complexe, i.e.

$$\psi'(z) = \frac{d\psi}{dz}, \quad \varphi'(z) = \frac{d\varphi}{dz}.$$

Après la réduction par $2p_x$, on obtient à partir de (14.6)

$$\frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_x^2)}{\varphi(p_x^2)}. \tag{14.7}$$

D'une façon parfaitement analogue, en dérivant par rapport à p_y ou p_z, on peut obtenir encore deux relations semblables:

$$\frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_y^2)}{\varphi(p_y^2)}, \qquad \frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_z^2)}{\varphi(p_z^2)}. \tag{14.7'}$$

De (14.7) et (14.7') il découle que

$$\frac{\varphi'(p_x^2)}{\varphi(p_x^2)} = \frac{\varphi'(p_y^2)}{\varphi(p_y^2)} = \frac{\varphi'(p_z^2)}{\varphi(p_z^2)}.$$

Comme le premier rapport ne dépend que de p_x, le deuxième de p_y, et le troisième de p_z, cette égalité vérifiée identiquement pour tous les p_x, p_y, p_z ne peut avoir lieu que dans le cas où ces rapports ne dépendent pas en réalité des arguments correspondants, i.e. sont des nombres constants. Notons la constante $-\beta$ pour obtenir l'équation différentielle qui définit la fonction φ:

$$\varphi'/\varphi = -\beta.$$

La solution de cette équation est de la forme

$$\varphi(p_x^2) = Ce^{-\beta p_x^2},$$

où C est la deuxième constante indéfinie. Si on connaît la fonction φ, ψ est donné par l'égalité (14.5).

Ainsi, *les conditions d'isotropie et d'indépendance du mouvement suivant les trois axes orthogonaux entraînent que la probabilité* dW_{p_x} *pour que la composante* p_x *de l'impulsion soit comprise dans l'intervalle* dp_x *est définie par la relation*

$$dW_{p_x} = Ce^{-\beta p_x^2} dp_x \tag{14.8}$$

(*d'une façon analogue pour les autres composantes*), *et la probabilité* dW *pour que l'impulsion se trouve dans le volume* $d\Omega$, *par la relation*

$$dW = C^3 e^{-\beta p^2} d\Omega, \tag{14.9}$$

où C *et* β *sont des constantes qui doivent être déterminées à l'aide des conditions complémentaires.*

§ 15. Condition de normalisation

L'une des conditions pour le calcul des constantes C et β découle de l'exigence que l'intégrale de la densité de probabilité prise sur toutes les valeurs possibles de l'argument (qui a le sens de la probabilité pour que l'impulsion de la molécule ait l'une des valeurs possibles) soit égale à l'unité. Cette restriction porte le nom de *condition de normalisation* et s'écrit de la façon suivante:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w_{p_x} dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} Ce^{-\beta p_x^2} dp_x = 1. \tag{15.1}$$

La relation de normalisation (15.1) peut être considérée comme une équation dans laquelle la constante C est déterminée à l'aide de la constante β:

$$C = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2} dp_x\right]^{-1}. \tag{15.2}$$

L'équation (15.2) montre, notamment, que la constante β doit être positive car autrement l'intégrale de (15.2) devient divergente et la constante C s'annule. Le calcul de l'intégrale figurant dans (15.2) est donné dans l'annexe 2; son résultat est le suivant:

$$C = \sqrt{\beta/\pi}. \tag{15.3}$$

Ainsi, *la constante de normalisation se calcule à l'aide du paramètre* β *en appliquant la relation* (15.3).

§ 16. Liaison du paramètre β de la distribution de Maxwell avec la température

Pour achever la définition de la densité de probabilité des impulsions moléculaires il reste à calculer la valeur du paramètre β. Puisque ce dernier dépend des conditions dans lesquelles se trouve le gaz, on ne peut l'obtenir qu'en examinant une situation physique concrète. Soit, par exemple, un gaz monoatomique parfait. Son énergie interne U est définie par la relation

$$U = \frac{3}{2}\frac{M}{\mu}RT, \tag{16.1}$$

où M est la masse de gaz, μ sa masse molaire, R la constante universelle (molaire) de gaz et T la température absolue. On établit en général par expérience la capacité calorifique à volume constant C_V qui pour un gaz monoatomique est constante et égale à

$$C_V = \frac{M}{\mu}\frac{3}{2}R.$$

La thermodynamique enseigne (cf. chapitre 5) que la capacité calorifique est liée à l'énergie interne par la relation

$$U = \int_0^T C_V \, dT,$$

qui dans notre cas conduit à la relation (16.1).

L'énergie interne d'un gaz monoatomique parfait est la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation de toutes ses molécules, puisque pour ce gaz l'interaction mutuelle des molécules (i.e. leur énergie potentielle réciproque) peut être négligée.

L'énergie cinétique d'une molécule isolée est

$$\varepsilon = p^2/(2m_0), \tag{16.2}$$

où m_0 est la masse de la molécule. En utilisant les propriétés des moyennes, la valeur moyenne de l'énergie peut s'écrire:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m_0} = \frac{1}{2m_0}(\langle p_x^2\rangle + \langle p_y^2\rangle + \langle p_z^2\rangle).$$

La propriété d'isotropie entraîne que les moyennes quadratiques de toutes les composantes sont les mêmes, de sorte que

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}\frac{1}{m_0}\langle p_x^2 \rangle = \frac{3}{2}\frac{1}{m_0}\langle p_y^2 \rangle = \frac{3}{2}\frac{1}{m_0}\langle p_z^2 \rangle.$$

La grandeur

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 C e^{-\beta p_x^2}\, dp_x.$$

Puisque C est défini par la relation (15.3), et l'intégrale par la formule déduite dans l'annexe 2, pour la grandeur $\langle p_x^2 \rangle$ on obtient

$$\langle p_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\beta^{-3/2} = \frac{1}{2\beta}.$$

Si la masse M du gaz et sa masse molaire μ sont données, le nombre de moles est M/μ et par suite le nombre total de molécules de gaz

$$N = (M/\mu)\, N_A,$$

où N_A est le *nombre d'Avogadro*, i.e. le nombre de molécules dans une mole.

La moyenne de l'énergie d'un gaz est la somme des moyennes de l'énergie de toutes ses molécules; donc, l'énergie interne d'un gaz monoatomique parfait est

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = N\frac{3}{2}\frac{\langle p_x^2 \rangle}{m_0} = \frac{3}{2}\frac{N}{m_0}\frac{1}{2\beta} = \frac{M}{\mu}N_A\frac{3}{2}\frac{1}{2m_0\beta}.$$

En comparant cette relation avec (16.1), on trouve

$$\beta = N_A/(2Rm_0T).$$

Le rapport de la constante universelle de gaz au nombre d'Avogadro est la *constante de Boltzmann* k; *le paramètre* β *qui figure dans la densité de probabilité des valeurs des impulsions* (14.8) *ou* (14.9) *qui porte le nom de densité de probabilité de Maxwell est donc égal à*

$$\beta = 1/(2m_0kT), \tag{16.3}$$

i.e. est déterminé par la température absolue.

§ 17. Densité de probabilité de Maxwell pour les impulsions

Les résultats des paragraphes précédents entraînent que *les densités de probabilité des impulsions (densités de probabilité de Maxwell) s'expriment par les formules*:

$$w_{p_x}\, dp_x = (1/\sqrt{2\pi m_0 kT})\, e^{-p_x^2/(2m_0kT)}\, dp_x;$$

$$w_{p_y}\, dp_y = (1/\sqrt{2\pi m_0 kT})\, e^{-p_y^2/(2m_0kT)}\, dp_y; \tag{17.1}$$

$$w_{p_z}\,dp_z = (1/\sqrt{2\pi m_0 kT})\,e^{-p_z^2/(2m_0kT)}\,dp_z;$$

$$w_p\,d\Omega = (1/\sqrt{(2\pi m_0 kT)^3})\,e^{-p^2/(2m_0kT)}\,d\Omega.$$

Examinons de plus près l'une des composantes de l'impulsion, par exemple p_x. En comparant la densité de probabilité de cette variable aléatoire avec (10.5), on voit sans peine qu'elle vérifie la distribution de Gauss, ou comme il est d'usage de dire, la distribution normale. La valeur moyenne de cette composante est nulle et sa variance coïncide avec la valeur moyenne de p_x^2:

$$D = \langle p_x^2 \rangle = m_0 kT. \qquad (17.2)$$

La figure 3.2 visualise la dépendance de la densité de probabilité w_{p_x} par rapport à p_x. w_{p_x} étant paire, la courbe correspondante est symétrique par rapport à l'axe d'ordonnées. La valeur maximale est obtenue avec $p_x = 0$ et déterminée par la température du gaz

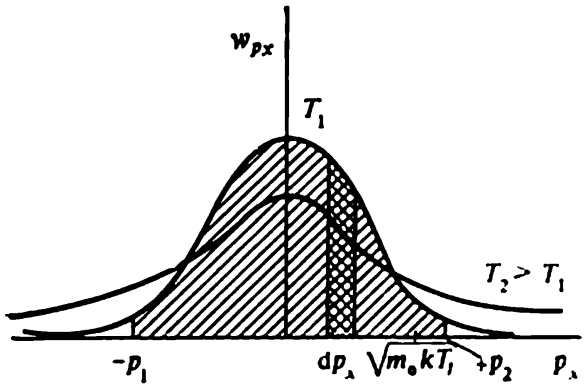


Fig. 3.2

$$w_{p_x}|_{p_x=0} = 1/\sqrt{2\pi m_0 kT}. \qquad (17.3)$$

Pour

$$p_x = \sqrt{m_0 kT}, \qquad (17.4)$$

i.e. pour la moyenne quadratique de la composante x de l'impulsion, la densité de probabilité devient $\sqrt{e} = 1{,}65$ fois plus faible par rapport à sa valeur maximale, et avec de grands p_x elle tend rapidement vers zéro.

Si la température du gaz monte, la densité de probabilité de ce dernier change. En vertu de (17.3) sa valeur maximale baisse et d'après (17.4) la pente de la courbe devient moins accusée avec l'accroissement de l'impulsion.

Choisissons sur l'axe d'abscisses un segment dp_x petit devant $\sqrt{m_0 kT}$; alors, le long de ce segment la densité de probabilité w_{p_x} ne change presque pas. La probabilité pour que la composante x de l'impulsion repose dans l'intervalle dp_x est définie par l'expression

$$dw = w_{p_x}\,dp_x$$

et, par suite, elle est matérialisée par l'aire délimitée par l'axe d'abscisses de la courbe de distribution et les ordonnées correspondant au début et à la fin de l'intervalle dp_x (double hachure de la figure 3.2).

Cette interprétation géométrique concerne non seulement un intervalle infiniment petit dp_x, mais aussi tout intervalle arbitraire. Ainsi, la probabilité pour que la composante p_x soit plus grande que $-p_1$, mais plus petite que $+p_2$, est visualisée par l'aire hachurée de la figure 3.2. L'aire totale sous la courbe de distribution vaut naturellement l'unité, puisqu'elle correspond à la probabilité d'un événement certain ($-\infty < p_x < +\infty$).

La connaissance de la densité de probabilité de Maxwell rend possible la résolution des problèmes de deux types.

Premièrement, on peut calculer les *moyennes* des différentes fonctions de l'impulsion de la particule. Ainsi, pour toute puissance paire de la composante

$$\langle p_x^{2n} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^{2n} e^{-p_x^2/(2m_0kT)}\, dp_x.$$

L'intégrale correspondante est calculée dans l'annexe 2; en l'utilisant, on obtient

$$\langle p_x^{2n} \rangle = (m_0kT)^n \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2n-1),$$

i.e.

$$\langle p_x^2 \rangle = m_0kT; \quad \langle p_x^4 \rangle = 3\,(m_0kT)^2; \quad \langle p_x^6 \rangle = 15\,(m_0kT)^3. \quad (17.5)$$

Pour toute puissance impaire de p_x la moyenne est nulle puisque pour cette fonction la fréquence des valeurs positives et négatives est la même.

Deuxièmement, on peut obtenir les probabilités de tels ou tels événements. Calculons à titre d'exemple la probabilité pour que la composante de l'impulsion de la particule dans le sens positif de l'axe des x soit plus grande que sa valeur correspondant au mouvement à la vitesse de $0{,}1c$ (c est la vitesse de la lumière).

Autrement dit, nous nous intéressons à l'aire sous la courbe de la distribution de Maxwell depuis le point $p_x = 0{,}1m_0c$ jusqu'au point repoussé à l'infini, i.e.

$$W = \int_{0{,}1m_0c}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-p_x^2/(2m_0kT)}\, dp_x.$$

Si on introduit la variable $\xi = p_x/\sqrt{m_0kT}$, il vient

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0{,}1m_0c/\sqrt{m_0kT}}^{\infty} e^{-\xi^2/2}\, d\xi = \frac{1}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{0{,}1m_0c}{\sqrt{m_0kT}}\right)\right],$$

et, sous la condition que

$$\xi_0 = 0{,}1m_0c/\sqrt{m_0kT} \gg 2, \quad (17.6)$$

on peut utiliser la formule (13.4), i.e.

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\xi_0} e^{-\xi_0^2/2}.$$

On voit sans peine que l'inégalité (17.6) est vérifiée presque dans tous les cas pratiques. Les conditions pour son observation sont d'autant moins favorables que la masse des particules est plus petite et que leur température est plus élevée. Pour l'hydrogène atomique ($m_0 = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g) à la température $T = 3\,000$ K, $\xi_0 = 6 \cdot 10^3$ et, par conséquent, $W \sim e^{-2 \cdot 10^7}$, i.e. c'est une quantité très petite.

L'explosion d'une bombe atomique peut pousser la température des produits de la réaction, et en particulier, des neutrons, à 10 millions de degrés. La masse d'un neutron étant $m_n \approx 1{,}7 \cdot 10^{-27}$ kg, le paramètre ξ_0 vaut 10^2, de sorte que dans ce cas la probabilité des vitesses proches de la vitesse de la lumière est aussi très faible.

Dans la décharge gazeuse il est relativement simple de créer les conditions dans lesquelles les électrons du plasma possèdent une température très élevée, allant jusqu'à $T = 20\,000$ K. La masse de l'électron étant $m_e = 9 \cdot 10^{-29}$ kg, pour ce cas $\xi_0 \simeq 50$, et là aussi la probabilité W est très petite.

Toutes ces évaluations montrent pourquoi le fait que la distribution de Maxwell n'inclut pas les effets de la théorie de la relativité et admet théoriquement des vitesses supérieures à la vitesse de la lumière, est non essentiel du point de vue de la pratique.

A titre de conclusion notons (ce qui peut être très commode dans certains cas) que le calcul de la probabilité d'un événement peut être envisagé comme le calcul de la valeur moyenne d'une fonction égale à l'unité dans un certain domaine et nulle dans l'espace restant. Illustrons cette affirmation par un exemple qui permettra également d'élucider la liaison entre les densités de probabilité w_{p_x} et $w_{\mathbf{p}}$. Supposons que nous nous intéressons à la probabilité pour qu'une particule se déplace dans le sens positif de l'axe des x en négligeant son déplacement suivant les axes des y et des z. La probabilité cherchée se confond avec la probabilité de la valeur positive de la composante x de l'impulsion et pour la calculer on peut trouver la moyenne de la fonction égale à l'unité pour $p_x > 0$ et nulle pour $p_x < 0$:

$$\varphi(p_x) = \begin{cases} 1 & \text{pour} \quad p_x \geqslant 0, \\ 0 & \text{pour} \quad p_x < 0. \end{cases}$$

La fonction $\varphi(p_x)$ permet d'écrire pour la probabilité

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x)\, w_{p_x}\, dp_x = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)}\, dp_x = \frac{1}{2}.$$

Ce même problème peut également être résolu sans peine en partant de la densité de probabilité w_p. Ecrivons l'intégrale de w_p dans l'espace des impulsions:

$$W = \int \varphi(p_x)\, w_p\, d\Omega = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \frac{\varphi(p_x)}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/(2m_0kT)}.$$

Cette intégrale peut être représentée sous forme d'un produit de trois intégrales:

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_y^2/(2m_0kT)} \frac{dp_y}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_z^2/(2m_0kT)} \frac{dp_z}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \times \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/(2m_0kT)} \frac{\varphi(p_x)}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} dp_x.$$

Puisque par condition de normalisation les deux premières intégrales sont égales à l'unité, on obtient évidemment le même résultat qu'en utilisant la densité de probabilité w_{p_x}. Il est clair qu'il en sera toujours ainsi lorsqu'on cherche la moyenne de la fonction ne dépendant que de la composante p_x. Mais s'il faut calculer la moyenne de la fonction dépendant des trois composantes p_x, p_y, p_z, il faut utiliser la densité de probabilité w_p.

§ 18. Distribution en vitesses

Dans les applications pratiques il faut souvent calculer la probabilité de telles ou telles valeurs de la vitesse des particules ou la valeur moyenne d'une grandeur quelconque dépendant de la vitesse. Ces problèmes peuvent être résolus à l'aide de la densité de probabilité de Maxwell pour les impulsions, si au préalable on recalcule les vitesses en les impulsions comme dans le paragraphe précédent, où en fait on voulait savoir la probabilité pour une particule d'avoir une vitesse supérieure à $0{,}1c$.

Il est toutefois commode de connaître également la densité de probabilité de Maxwell pour la vitesse, pour ne pas recourir au calcul préalable. Notons w_{v_x} la densité de probabilité pour la composante x de la vitesse v_x; la probabilité pour que v_x soit compris dans l'intervalle dv_x est alors définie par la formule

$$dW = w_{v_x}\, dv_x.$$

Cette même probabilité peut être exprimée à l'aide de la densité de probabilité de la composante x de l'impulsion, à condition que

l'intervalle dp_x corresponde à dv_x:

$$dW = w_{p_x}\, dp_x.$$

Etant donné que l'impulsion et la vitesse sont liées par la relation $p_x = m_0 v_x$, il est clair que la correspondance a lieu si $dp_x = m_0\, dv_x$. En portant dans la densité de probabilité w_{p_x} la valeur de p_x exprimée en fonction de la vitesse, on trouve

$$dW = w_{v_x}\, dv_x = w_{p_x}(m_0 v_x)\, m_0\, dv_x = \frac{m_0}{\sqrt{2\pi m_0 kT}}\, e^{-m_0 v_x^2/(2kT)}\, dv_x.$$

Ainsi, *la probabilité pour que la composante x de la vitesse v_x soit comprise dans l'intervalle des valeurs de v_x à $v_x + dv_x$, est définie par la forme suivante de la distribution de Maxwell*:

$$dW = w_{v_x}\, dv_x = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}\, e^{-m_0 v_x^2/(2kT)}\, dv_x. \tag{18.1}$$

Des expressions analogues ont également lieu pour les autres composantes:

$$\begin{aligned} w_{v_y}\, dv_y &= \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}\, e^{-m_0 v_y^2/(2kT)}\, dv_y, \\ w_z\, dv_z &= \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}\, e^{-m_0 v_z^2/(2kT)}\, dv_z. \end{aligned} \tag{18.1'}$$

Les valeurs des composantes de la vitesse le long des différents axes étant indépendantes, *la densité de probabilité pour un vecteur aléatoire de la vitesse est fournie par le produit des densités de probabilité mentionnées*:

$$w_{\mathbf{v}}\, dv_x\, dv_y\, dv_z = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/(2kT)}\, dv_x\, dv_y\, dv_z. \tag{18.2}$$

Portons notre attention sur le fait que la densité de probabilité w_{v_x} ne s'obtient pas en remplaçant p_x par $m_0 v_x$ dans la densité de probabilité de la composante x de l'impulsion; il faut encore utiliser un facteur m_0 supplémentaire relatif au passage de dp_x à dv_x. En passant aux nouvelles variables il faut toujours transformer la probabilité dW et non pas la densité de probabilité prise séparément.

§ 19. Distribution en module de l'impulsion et en énergie

Dans certains cas il est plus commode d'avoir affaire à l'impulsion donnée non par ses projections sur les axes orthogonaux de l'espace des impulsions, mais par son module et les angles θ et φ qui déterminent sa direction (fig. 3.3). Ceci correspond au passage au système de coordonnées sphérique, où un vecteur est déterminé par sa longueur, l'angle θ qu'il fait avec l'axe des p_z dont la direction

coïncide avec celle de l'axe des z dans l'espace ordinaire, et par l'angle φ entre la projection du vecteur $\mathbf{p}$ sur le plan p_xOp_y et l'axe des p_x. En coordonnées sphériques (fig. 3.3) le volume élémentaire s'écrit

$$d\Omega = dp \cdot p\, d\theta \cdot p \sin\theta\, d\varphi = p^2 \sin\theta\, dp\, d\theta\, d\varphi. \qquad (19.1)$$

La probabilité pour que le vecteur impulsion se termine en $d\Omega$ est définie par le produit de la densité de probabilité w transformée

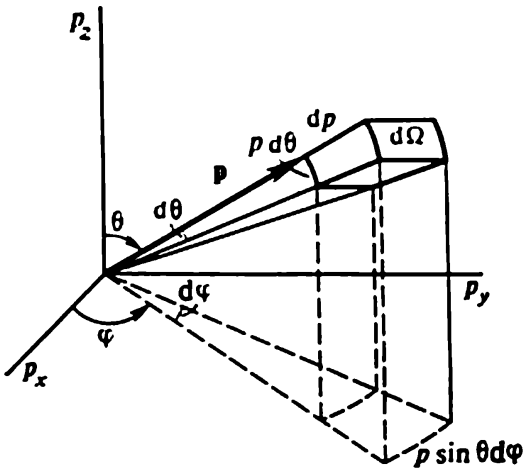


Fig. 3.3

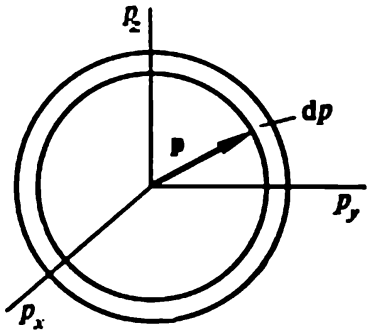


Fig. 3.4

pour les nouvelles coordonnées par l'élément de volume transformé (19.1):

$$dW = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)} p^2 \sin\theta\, dp\, d\theta\, d\varphi. \qquad (19.2)$$

Supposons que nous nous intéressons à la probabilité dW pour que le module de l'impulsion d'une particule soit compris dans l'intervalle de p à $p + dp$, sans nous intéresser à la direction de cette impulsion. En notant w_p la densité de probabilité du module de l'impulsion, on obtient par définition

$$dW = w_p\, dp.$$

Comme, d'autre part, cette probabilité est égale à la probabilité pour que l'impulsion de la particule se trouve à l'intérieur d'une couche sphérique de rayon p et d'épaisseur dp (fig. 3.4), dW est la somme de $w_p\, d\Omega$ sur tous les éléments de volume $d\Omega$ composant la couche sphérique. La couche étant infiniment mince, le module de l'impulsion est le même en tous les points et, donc, la densité de probabilité w_p est constante. Alors, la probabilité dW est égale au produit de la densité de probabilité w_p par le volume de la couche sphérique $4\pi p^2\, dp$, de façon que

$$dW = \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)}\, dp.$$

Ainsi, *la densité de probabilité des valeurs du module de l'impulsion* w_p *se calcule d'après la relation*

$$w_p \, dp = \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, dp. \qquad (19.3)$$

La formule (19.3) s'obtient également sans peine par des moyens formels. Ecrivons l'intégrale

$$dW = \int w_p \, d\Omega,$$

où l'intégration est étendue à une couche sphérique d'épaisseur dp. En utilisant (19.2), on obtient

$$dW = \int_p^{p+dp} dp \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} p^2 \sin\theta,$$

ou

$$dW = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_p^{p+dp} \frac{p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, dp.$$

La première intégrale est égale à 2π, et la deuxième à $+2$. Cette dernière, lorsque la limite supérieure est infiniment proche de la limite inférieure, est égale au produit de la fonction intégrée par dp. Nous aboutissons de nouveau à (19.3).

De la distribution en module de l'impulsion (19.3) on peut passer à la *distribution en énergie*. Une particule d'un gaz parfait ne possède qu'une énergie cinétique égale à $\varepsilon = p^2/(2m_0)$.

En exprimant dans (19.3) l'impulsion en fonction de l'énergie, on obtient

$$dW = w_p \, dp = w_\varepsilon \, d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/(kT)} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon,$$

où l'on tient compte de ce que, comme $p = \sqrt{2m_0\varepsilon}$, on a

$$dp = \sqrt{\frac{m_0}{2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Ainsi *la probabilité pour que l'énergie d'une particule soit comprise dans l'intervalle des valeurs de* ε *à* $\varepsilon + d\varepsilon$ *est définie par la relation*

$$w_\varepsilon \, d\varepsilon = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}\,(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/(kT)} \, d\varepsilon. \qquad (19.4)$$

Considérons de plus près la densité de probabilité pour le *module de l'impulsion*. Ce dernier étant une grandeur positive, w_p a seulement un sens pour des valeurs positives de l'argument. La courbe de cette fonction est représentée sur la figure 3.5. Pour $p = 0$ on obtient

$w_p = 0$, et pour de petites valeurs de p, lorsque l'exponentielle vaut pratiquement l'unité, la densité de probabilité est proportionnelle au carré de l'impulsion, de sorte que la partie initiale de la courbe est une parabole. Avec de grandes valeurs de l'impulsion ($p \gg \gg \sqrt{2m_0kT}$), le facteur exponentiel fait que w_p décroît rapidement. On trouve aisément la valeur de l'impulsion pour laquelle on obtient le maximum. En dérivant la densité de probabilité par rapport à p et en annulant la dérivée, on obtient l'équation qui détermine la valeur *la plus probable* de l'impulsion:

$$\frac{dw_p}{dp} = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\left[2pe^{-p^2/(2m_0kT)} - \frac{p^3}{m_0kT}e^{-p^2/(2m_0kT)}\right] = 0.$$

D'où la valeur la plus probable de l'impulsion

$$p_{pr} = \sqrt{2m_0kT}. \tag{19.5}$$

Pour la densité de probabilité on obtient au maximum

$$w_p(p_{pr}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}ep_{pr}} = \frac{0{,}59}{\sqrt{m_0kT}}, \tag{19.6}$$

i.e. la valeur maximale de la densité de probabilité est inversement proportionnelle à la racine carrée de la température. Si on porte le gaz à une température T' plus élevée, la densité de probabilité change (courbe en pointillé de la figure 3.5). Le maximum se déplace à droite et devient plus bas alors qu'avec l'accroissement de l'impulsion la pente de la courbe devient moins accusée.

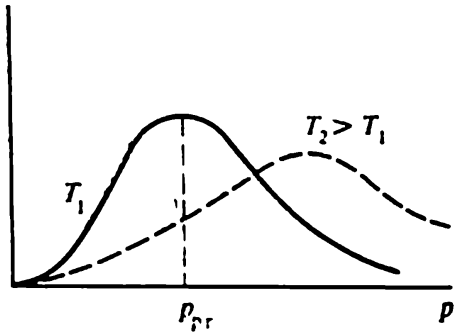


Fig. 3.5

La densité de probabilité (19.3) permet de calculer la moyenne des fonctions de l'impulsion. Cherchons, par exemple, la moyenne du module de l'impulsion. D'après la règle générale, on a

$$\langle p\rangle = \int_0^\infty pw_p\,dp = \int_0^\infty \frac{4\pi p^3}{(2\pi m_0kT)^{3/2}}e^{-p^2/(2m_0kT)}\,dp.$$

Si on introduit une nouvelle variable d'intégration $x = p^2/(2m_0kT)$, il vient

$$\langle p\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{2m_0kT}\int_0^\infty xe^{-x}\,dx.$$

Puisque l'intégrale sur x est égale à l'unité *), on obtient finalement

$$\langle p\rangle = \sqrt{8m_0kT/\pi}, \tag{19.7}$$

ou pour la valeur moyenne de la vitesse

$$\langle v\rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)}. \tag{19.8}$$

Pour la moyenne du carré de l'impulsion il convient d'écrire

$$\langle p^2\rangle = \int_0^\infty p^2 \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)}\, dp.$$

Si cette intégrale est mise sous la forme

$$\langle p^2\rangle = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \int_0^\infty p^4 e^{-p^2/(2m_0kT)}\, dp,$$

en la comparant à la formule de l'annexe 2 et en retenant que la fonction intégrée est paire, de façon que l'intégrale de 0 à ∞ est égale à la moitié de l'intégrale de $-\infty$ à $+\infty$, on peut écrire

$$\langle p^2\rangle = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi}\,(2m_0kT)^{5/2} = 3m_0kT. \tag{19.9}$$

Ce résultat peut s'obtenir d'une façon plus simple. Etant donné que

$$\langle p^2\rangle = \langle p_x^2\rangle + \langle p_y^2\rangle + \langle p_z^2\rangle,$$

en utilisant la relation (17.2) d'après laquelle $\langle p_x^2\rangle = m_0kT$ et des relations analogues pour $\langle p_y^2\rangle$ et $\langle p_z^2\rangle$, on aboutit immédiatement à (19.9).

En comparant (19.5), (19.7) et (19.9) on voit qu'il peut s'agir de trois valeurs moyennes caractéristiques de l'impulsion et des valeurs correspondantes de la vitesse:

la plus probable

$$p_{pr} = \sqrt{2m_0kT} \cong 1{,}41\sqrt{m_0kT}, \quad v_{pr} \approx 1{,}41\sqrt{kT/m_0};$$

moyenne

$$p_m = \langle p\rangle = \sqrt{\frac{8m_0kT}{\pi}} \cong 1{,}59\sqrt{m_0kT}, \quad v_m = \langle v\rangle \approx 1{,}59\sqrt{kT/m_0}$$

et quadratique moyenne

$$p_q = \sqrt{\langle p^2\rangle} = \sqrt{3m_0kT} \approx 1{,}73\sqrt{m_0kT}, \quad v_q \approx 1{,}73\sqrt{kT/m_0}.$$

*) $\int_0^\infty x e^{-x}\, dx = -\int_0^\infty x\, d(e^{-x}) = -xe^{-x}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x}\, dx = 0 + $

$+ (-e^{-x})\Big|_0^\infty = 1.$

Il est commode d'utiliser la densité de probabilité pour le module de l'impulsion pour résoudre l'un des problèmes très fréquents: calculer la probabilité pour que l'impulsion de la particule dépasse p_0 ou, autrement dit, que l'énergie dépasse ε_0, où $\varepsilon_0 = p_0^2/(2m_0)$.

Ainsi, pour assurer la réaction de fusion nucléaire qui consiste en ce que deux noyaux des atomes d'hydrogène lourd fusionnent pour former un noyau de l'atome d'hélium, les atomes d'hydrogène doivent avoir une énergie assez grande. En effet, la fusion n'est possible que s'ils se rapprochent à une distance de l'ordre de la dimension du noyau d'hélium, i.e. à une distance de l'ordre de 10^{-10} m. Lorsqu'on tient compte de ce qu'on appelle effet tunnel, un rapprochement de 10^{-9} m suffit. A cause des forces de répulsion coulombiennes ce rapprochement n'est possible que pour des noyaux possédant une énergie cinétique assez grande. L'énergie potentielle de deux noyaux étant

$$\varepsilon_{pot} = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r),$$

où e est la charge du noyau d'un atome d'hydrogène (une charge positive égale en valeur absolue à la charge d'un électron), et $r \sim$ $\sim 10^{-9}$ m la distance de rapprochement maximal, l'énergie cinétique initiale qui devient potentielle lors du rapprochement, ne doit pas être inférieure à $2 \cdot 10^{-15}$ J. Si on établit la probabilité pour l'énergie de la particule de dépasser cette valeur, on peut alors évaluer l'intensité avec laquelle évolue la réaction de fusion à une température donnée du plasma hydrogénique (cf. en fin du chapitre le problème 1).

Un autre exemple peut être fourni par la décharge dans le gaz. Pour avoir un plasma stable ses électrons doivent avoir une énergie suffisante pour ioniser les atomes neutres et les transformer en ions et nouveaux électrons libres. C'est ce qui compense la perte d'électrons par recombinaison. Si l'énergie d'ionisation est ε_i, on se demande alors quelle sera la probabilité pour qu'un électron possède une énergie supérieure à ε_i (cf. problème 2) ou une impulsion supérieure à $p_0 = \sqrt{2m_0\varepsilon_i}$.

La probabilité d'un événement correspondant est déterminée par l'intégrale

$$W = \int_{p_0}^{\infty} w_p \, dp = \int_{p_0}^{\infty} \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, dp.$$

Si on introduit la variable $x = p/\sqrt{2m_0 kT}$, il vient

$$W = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} \, dx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} x \, d(e^{-x^2}).$$

En intégrant par parties, on obtient

$$W = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0kT}}^{\infty} x\,\mathrm{d}\,(\mathrm{e}^{-x^2}) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\, x\mathrm{e}^{-x^2} \Big|_{p_0/\sqrt{2m_0kT}}^{\infty} +$$

$$+\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0kT}}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{p_0}{\sqrt{2m_0kT}}\,\mathrm{e}^{-p_0^2/(2m_0kT)} +$$

$$+\left[1-\Phi\left(\frac{p_0}{\sqrt{2m_0kT}}\right)\right], \qquad (19.10)$$

où Φ est la fonction des erreurs définie par la relation (13.1). Si l'argument de la fonction des erreurs est de beaucoup supérieur à l'unité (3 ou plus), d'après (13.4) on ne peut retenir que le premier terme, i.e.

$$W \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{p_0}{\sqrt{2m_0kT}}\,\mathrm{e}^{-p_0^2/(2m_0kT)}. \qquad (19.11)$$

§ 20. Fonction de distribution

En connaissant la densité de probabilité de Maxwell on peut calculer le nombre moyen de particules possédant des valeurs déterminées de l'impulsion, de la vitesse ou de l'énergie. Soit, par exemple, un élément de volume $\mathrm{d}\tau$ dégagé dans le récipient, et nous voulons connaître le nombre moyen de molécules à impulsions observées dans l'élément de volume de l'espace des impulsions $\mathrm{d}\Omega$. Si la concentration des molécules est n, leur nombre moyen dans le volume $\mathrm{d}\tau$ est $n\,\mathrm{d}\tau$. Puisque la probabilité pour que l'impulsion d'une molécule appartienne à $\mathrm{d}\Omega$ est égale à $w_p\,\mathrm{d}\Omega$, le nombre moyen de molécules du volume $\mathrm{d}\tau$, ayant une impulsion de valeur donnée s'obtient en multipliant leur nombre par la probabilité correspondante, i.e.

$$\mathrm{d}N = n\mathrm{d}\tau \cdot w_p\,\mathrm{d}\Omega. \qquad (20.1)$$

En statistique *il est d'usage de nommer fonction de distribution une fonction f telle que, étant multipliée par l'élément de volume* $\mathrm{d}\tau$ *de l'espace ordinaire* ($\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$) *et par l'élément de volume* $\mathrm{d}\Omega$ *dans l'espace des impulsions* ($\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$), *elle donne le nombre moyen de particules se trouvant dans* $\mathrm{d}\tau$ *et possédant une impulsion appartenant à* $\mathrm{d}\Omega$, *i.e.*

$$\mathrm{d}N = f\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\Omega. \qquad (20.2)$$

En comparant (20.1) et (20.2) on voit que pour un gaz parfait contenu dans le récipient, et en l'absence de champs de forces exté-

rieurs, la fonction de distribution est égale au produit de la concentration par la densité de probabilité des valeurs de l'impulsion: $f = nw_p$. Ainsi, dans le cas de la distribution maxwellienne

$$dN = f\, d\tau\, d\Omega = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)}\, d\tau\, d\Omega. \qquad (20.3)$$

§ 21. Flux de particules. Emission thermoélectronique

Pour résoudre certains problèmes théoriques et pratiques, il importe de savoir calculer la *densité de flux des particules*. Expliquons le sens de cette grandeur. Considérons un récipient contenant un gaz parfait; dans sa paroi latérale est pratiqué un petit orifice d'aire ds (fig. 3.6) qui laisse passer le gaz. On appelle flux dJ le nombre de

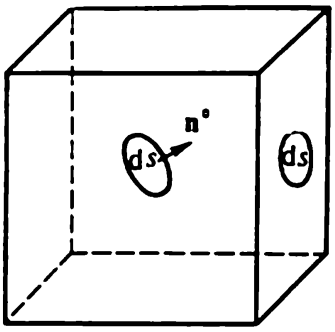


Fig. 3.6

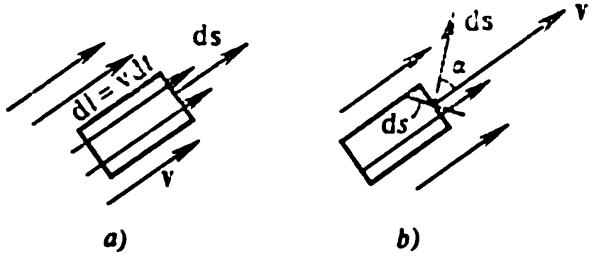


Fig. 3.7

particules qui traversent cette aire, i.e. qui s'échappent du récipient, par unité de temps. Par densité de flux j on entend le rapport du flux à l'aire, ou le flux par aire unitaire: $j = dJ/ds$.

Certes, il n'est pas obligatoire d'envisager l'écoulement du gaz à partir du récipient. La valeur du flux peut être rapportée à une aire élémentaire ds choisie en pensée à l'intérieur du récipient. La figure 3.6 montre une telle aire et le vecteur $\mathbf{n}^0$ de longueur unitaire matérialise la direction de la normale à cette aire. En parlant du vecteur d'une aire élémentaire ds on entend ordinairement que son module est égal à ds, alors que sa direction coïncide avec la normale à cette aire.

Supposons d'abord qu'au lieu d'un mouvement désordonné les particules du gaz parfait sont animées d'un mouvement ordonné à la vitesse $\mathbf{v}$ (avec l'impulsion $\mathbf{p} = m_0\mathbf{v}$). Choisissons une aire élémentaire perpendiculaire à la direction du mouvement des particules (fig. 3.7, *a*) de façon que le vecteur ds soit parallèle à v, et calculons le flux dJ. La voie parcourue par les particules pendant un temps dt est $dl = vdt$. Donc, si on construit un cylindre droit reposant sur ene base ds et ayant une hauteur dl, pendant le temps dt toutes les uarticules qu'il contient traverseront la base. Si n est la concentra-

tion des particules dans un cylindre infiniment petit dont le volume est égal à

$$d\tau = ds \cdot dl = ds \cdot v \cdot dt,$$

durant le temps dt la base laisse passer $n d\tau = nvdsdt$ particules. On en tire par définition du flux que

$$dJ = \frac{n\, d\tau}{dt} = nv\, ds, \tag{21.1}$$

et pour la densité de flux

$$j = \frac{dJ}{ds} = nv. \tag{21.2}$$

Voyons comment changeront les formules (21.1) et (21.2) si la normale à l'aire ne coïncide pas avec la direction du mouvement des particules. La figure 3.7, *b* montre l'aire ds dont la normale fait un angle α avec la direction de la vitesse v. Comme le montre la figure 3.7, *b*, la projection de l'aire sur le plan perpendiculaire à la direction du mouvement est égale à $ds_n = ds \cos \alpha$.

Le nombre de particules qui traversent ds et ds_n dans un intervalle de temps dt est le même; aussi, en utilisant le résultat obtenu peut-on écrire pour le flux dJ passant par ds:

$$dJ = nvds_n = nv \cos \alpha\, ds. \tag{21.3}$$

Sous une forme vectorielle cette équation s'écrit de la façon suivante:

$$dJ = n\mathbf{v}\, d\mathbf{s}, \tag{21.4}$$

qui tient compte du fait que le produit scalaire des vecteurs v et ds est égal à $\mathbf{v}d\mathbf{s} = vds \cos \alpha$. Introduisons maintenant la notion de *vecteur densité de flux* en tant que vecteur dont le module est égal à la densité de flux des particules et dont la direction coïncide avec la direction de leur mouvement, i.e.

$$\mathbf{j} = n\mathbf{v}. \tag{21.5}$$

Alors, la relation (21.4) devient

$$dJ = \mathbf{j}\, d\mathbf{s}. \tag{21.6}$$

La formule (21.3) découlant directement de (21.5) et (21.6)

$$dJ = \mathbf{j}\, d\mathbf{s} = n\mathbf{v}\, d\mathbf{s} = nv \cos \alpha\, ds$$

peut être interprétée autrement que dans ce qui précède. Si on désigne par j_n la projection du flux sur la direction de la normale à l'aire ds, alors, étant donné que $j_n = j \cos \alpha = nv \cos \alpha$, on obtient

$$dJ = j_n\, ds = nv \cos \alpha\, ds = nv_n\, ds,$$

où v_n est la projection de la vitesse du mouvement des particules sur la normale à ds. La grandeur j_n s'appelle composante normale du flux à l'aire ds.

Passons maintenant au cas d'un gaz parfait qui comporte des particules se déplaçant dans toutes les directions possibles. Si on introduit la notion de densité de flux élémentaire d$\mathbf{j}$ la définition de la densité de flux peut être ramenée à ce qui vient d'être dit. Considérons les particules du gaz dont l'impulsion appartient à l'élément de l'espace des impulsions dΩ, i.e. les particules dont l'impulsion (la vitesse) est pratiquement la même. Le nombre de ces particules dans l'unité de volume s'exprime à l'aide de la fonction de distribution de la façon suivante:

$$dN = f\, d\Omega = nw_{\mathbf{p}}\, d\Omega.$$

Alors, d'après (21.5) la densité de leur flux est définie par la relation

$$d\mathbf{j} = (nw_{\mathbf{p}}\, d\Omega)\, \mathbf{v} = (\mathbf{p}/m_0)\, nw_{\mathbf{p}}\, d\Omega. \tag{21.7}$$

Ainsi, *on appelle densité de flux élémentaire* d$\mathbf{j}$ *des particules d'impulsion* $\mathbf{p}$, *le vecteur dont la direction coïncide avec* $\mathbf{p}$, *et la valeur est égale au nombre de particules ayant une impulsion appartenant à* dΩ *et traversant par unité de temps l'aire unitaire perpendiculaire à la direction de leur mouvement, i.e. le vecteur défini par la formule* (21.7).

Dans le cas où la distribution en impulsions est maxwellienne, la densité de flux élémentaire a pour expression

$$d\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}}{m_0} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)}\, d\Omega. \tag{21.8}$$

Le flux de particules ayant une impulsion appartenant à dΩ passant par une aire arbitraire d$\mathbf{s}$, est d'après (21.6)

$$d\mathbf{j}\, d\mathbf{s} = \frac{nw_{\mathbf{p}}\, d\Omega}{m_0}\, \mathbf{p}\, d\mathbf{s} = \frac{nw_{\mathbf{p}}\, d\Omega}{m_0}\, p_n\, ds,$$

où p_n est la composante de l'impulsion normale à l'aire.

La relation (21.8) permet de calculer la densité de flux des particules dans différents cas concrets. Considérons, par exemple, le gaz électronique dans un semiconducteur. En première approximation on peut ne pas tenir compte de l'interaction des électrons entre eux et les envisager comme un gaz parfait qui à l'état d'équilibre obéit à la distribution de Maxwell. Il est évident que la densité de flux résultante est égale à la somme des densités de flux élémentaires (21.8) pour toutes les valeurs possibles de l'impulsion, i.e.

$$\mathbf{j} = \int d\mathbf{j} = \int nw_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}}{m_0}\, d\Omega, \tag{21.9}$$

où l'intégrale est étendue à l'espace des impulsions tout entier.

Choisissons une aire arbitraire et orientons l'axe des z du système de coordonnées cartésien perpendiculairement à cette aire. Supposons que sa surface est unitaire ; alors, la composante z de la densité de flux est numériquement égale au nombre de particules traversant l'aire par unité de temps. Si le gaz électronique est en équilibre de sorte que la distribution en impulsions est maxwellienne, il vient

$$j_z = \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, dp_x \, dp_y \, dp_z. \quad {}_{3}1179$$

Nous voyons que le résultat s'annule, puisque la fonction intégrée est impaire en p_z, i.e. le nombre de particules à impulsion donnée qui traversent l'aire de gauche à droite est égal au nombre de particules qui la traversent de droite à gauche.

Nous obtiendrons un autre résultat en considérant un flux des électrons qui ne traversent l'aire que de gauche à droite, i.e. pour lesquels la composante z de l'impulsion est positive. Maintenant on procède à l'intégration seulement sur les valeurs positives de p_z et sur toutes les valeurs (positives et négatives) de p_x et p_y. En mettant l'expression de la densité de flux sous la forme

$$j_z = \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{0}^{+\infty} dp_z \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/(2m_0 kT)} =$$

$$= \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} \, dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} \times$$

$$\times e^{-p_y^2/(2m_0 kT)} \, dp_y \int_{0}^{\infty} \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} \, dp_z$$

et en retenant que, selon la condition de normalisation, les intégrales sur p_y et sur p_x sont égales à l'unité, on peut écrire

$$j_z = \frac{n}{m_0} \int_{0}^{\infty} \frac{pz}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} \, dp_z.$$

Le calcul de la dernière intégrale devient bien simple si on procède au changement de variable $y = p_z^2/(2m_0 kT)$. En effet,

$$j_z = \frac{n}{m_0} \frac{\sqrt{2m_0 kT}}{2\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} e^{-y} \, dy = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \qquad (21.10)$$

Rappelons-nous que d'après (19.8) la racine est une vitesse moyenne du mouvement des électrons, de sorte qu'en définitive

$$j_z = n v_m / 4. \qquad (21.11)$$

Notons que si on ne concrétise pas la valeur de la vitesse moyenne, la formule (21.11) ne découle que de la propriété d'isotropie de la fonction de distribution. En effet, on peut écrire

$$j_z = \frac{n}{m_0} \langle p \cos \theta \rangle^+,$$

où θ est l'angle entre la direction de l'impulsion et l'axe des z, et le signe « plus » signifie que la valeur de la fonction entre les chevrons est égale à p_z pour p_z positifs, et à zéro pour p_z négatifs. Dans le cas où la fonction de distribution est isotrope, lorsque toutes les directions sont équiprobables indépendamment de la valeur du module de l'impulsion, on a

$$\langle p \cos \theta \rangle^+ = \langle p \rangle \langle \cos \theta \rangle^+,$$

i.e. la moyenne est égale au produit de la valeur moyenne du module de l'impulsion par la valeur moyenne de la fonction qui est égale à $\cos \theta$, lorsque le cosinus est positif, et à zéro lorsqu'il est négatif. Comme l'angle solide total vaut 4π et

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = -2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \, d(\cos \theta) = \pi,$$

on a $\langle \cos \theta \rangle^+ = \pi/(4\pi) = 1/4$ et, donc,

$$j_z = \frac{n}{m_0} \frac{\langle p \rangle}{4} = \frac{n v_m}{4}.$$

Si la distribution est maxwellienne, on a la formule (19.8) pour v_m et on retrouve la formule (21.10).

Examinons maintenant le phénomène de l'émission thermoélectronique qui consiste en ce que les électrons s'échappent du métal (ou du semiconducteur dans le cas de cathodes spéciales) chauffé à une température élevée. L'explication qualitative de cet effet est la suivante: un métal ou un semiconducteur possède toujours un certain nombre d'électrons dont l'énergie cinétique est si grande qu'ils sont capables de surmonter les forces les retenant à l'intérieur de la cathode. La caractéristique principale de la cathode déterminant l'émission thermoélectronique est la grandeur qui s'appelle *travail d'extraction électronique*. Ce dernier est égal au travail qu'il faut réaliser pour extraire un électron de la cathode. Sans nous attarder à décrire ce qui détermine le travail d'extraction A, admettons qu'il est connu de l'expérience.

Supposons que l'axe des z est perpendiculaire à la surface plane de la cathode. Pour qu'un électron s'en échappe, le seul mouvement qui importe est celui dans le sens de l'axe des z. Il s'ensuit que la cathode ne sera quittée que par les électrons dont l'énergie cinétique du mouvement suivant l'axe des z, i.e. $p_z^2/(2m_0)$, est supérieure au

travail d'extraction A. Ainsi, par l'aire ds de la surface cathodique sortiront seulement les électrons qui se déplacent vers la surface (direction positive de l'axe des z) et pour lesquels la composante p_z de l'impulsion est supérieure à

$$p_{z0} = \sqrt{2m_0 A}. \tag{21.12}$$

Le flux de ces électrons s'obtient en intégrant sur les valeurs positives de l'impulsion de p_{z0} à ∞, i.e.

$$dJ = ds \int_{p_{z_0}}^{\infty} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} \frac{p_z}{m_0} dp_z.$$

En procédant au même changement de variable que dans le cas précédent on aboutit au résultat suivant:

$$dJ = ds \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \int_{p_{z0}^2/(2m_0 kT)}^{\infty} e^{-y}\, dy = ds \frac{nv_m}{4} e^{-p_{z0}^2/(2m_0 kT)}.$$

Pour la densité de flux des électrons émis par la cathode, i.e. pour le flux traversant une unité de surface, on obtient, compte tenu de (21.12),

$$j_z = \frac{nv_m}{4} e^{-A/(kT)}. \tag{21.13}$$

La formule (21.11) déduite pour la densité de flux des électrons qui ne s'échappent pas de la cathode, est un cas particulier de la formule (21.13) avec $A = 0$.

La liaison entre la densité de flux électronique et la *densité de courant électrique* est bien simple. En effet, chaque électron possède une charge $-e$ et donc, lorsque l'aire unitaire est traversée par unité de temps par j électrons, cela signifie qu'elle est traversée par la charge $-ej$; par suite, le courant passant par une aire unitaire (i.e. la densité de courant) est défini par la relation

$$\vec{i} = -e\vec{j}.$$

La densité de courant doit être considérée comme un vecteur qui, pour les électrons possédant une charge négative, est dirigé dans le sens contraire à leur mouvement, i.e. contre le sens de la densité de flux:

$$\mathrm{i} = -e\mathrm{j}. \tag{21.14}$$

De (21.14) et (21.13) découle l'expression pour la densité de courant de l'émission thermoélectronique

$$i_z = -\frac{env_m}{4} e^{-A/(kT)}. \tag{21.15}$$

Cette dernière équation montrant la dépendance du courant d'émission thermoélectronique avec les propriétés de la cathode (n est la concentration des électrons, A le travail d'extraction) et la température à laquelle elle est chauffée porte le nom de *formule de Richardson* [v_{in} est définie par la formule (21.10)]. *Grosso modo* elle décrit bien le phénomène, mais rigoureusement parlant, elle n'est pas tout à fait exacte, puisqu'elle ne tient pas compte de façon détaillée des propriétés physiques de la cathode. Dans le cas des métaux, les écarts sont dus surtout au fait que leurs électrons n'obéissent pas à la distribution maxwellienne en impulsions, mais à une autre distribution décrite au chapitre 10. D'ailleurs, l'intérêt des écarts mentionnés est secondaire, de fait que l'élément principal est le facteur exponentiel qui décrit une variation rapide du courant d'émission thermoélectronique en fonction de la température.

Pour la vérification expérimentale de la formule de Richardson il faut tenir compte que le travail d'extraction dépend non seulement du matériau de la cathode, mais aussi de l'état de sa surface. La montée de la température peut changer le travail d'extraction, et si un tel effet a lieu, il rend plus difficile la comparaison des données expérimentales avec la formule (21.15).

§ 22. Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell

Cette vérification a été entreprise par de nombreux chercheurs. Le plus souvent on se réfère à l'expérience de Stern (1920). Son installation est schématisée par la figure 3.8 (vue d'en haut). Tout le dispositif est placé dans un volume pompé. Au centre se trouve un fil de platine recouvert d'une couche d'argent. Le fil est chauffé par le courant électrique jusqu'à la température d'évaporation de l'argent, qui est maintenue par la suite rigoureusement constante. Une partie d'atomes évaporés passent par une fente pratiquée dans le premier cylindre qui entoure le fil, pour se diriger vers le deuxième cylindre. Si les cylindres sont fixes, tous les atomes qui ont traversé la fente se déposent sur le deuxième cylindre refroidi en reproduisant fidèlement les contours de la fente. Or, dans l'expérience, les deux cylindres sont animés d'une rotation. Il en résulte que lorsque l'atome d'argent se déplace de la fente vers le cylindre extérieur, ce dernier se tourne de façon que l'atome se dépose en un point x qui ne se trouve pas directement vis-à-vis de la fente. La coordonnée x dépend de la durée du vol, i.e. de la vitesse de l'atome d'argent. Si on dé-

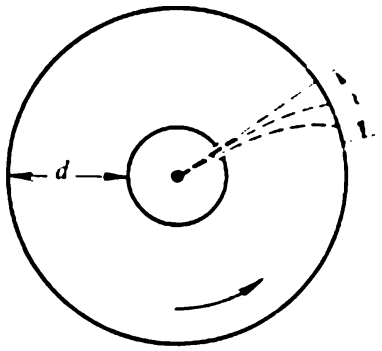


Fig. 3.8

signe par p l'impulsion de l'atome, par d la distance entre les cylindres intérieur et extérieur, par m_0 la masse de l'atome, le temps du vol est $\Delta t = dm_0/p$. Pendant ce temps le cylindre extérieur tourne d'un angle $\Delta\varphi = \omega\Delta t$, où ω est la vitesse angulaire des cylindres. La coordonnée x est liée à l'angle de rotation $\Delta\varphi$ et au rayon du cylindre extérieur R. Si elle est comptée à partir du point qui se trouve en face de la fente, on a $x = R\Delta\varphi$. Ainsi, un atome d'argent à impulsion p tombe au point de coordonnée x, où

$$x = R\Delta\varphi = R\omega\Delta t = R\omega\, dm_0/p. \tag{22.1}$$

Si les atomes qui s'évaporent obéissent à la distribution de Maxwell, le flux d'atomes passant par la fente et dont l'impulsion se situe dans l'intervalle de p à $p + dp$, est défini par la formule

$$J = C\frac{p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\, e^{-p^2/(2m_0kT)}\, dp, \tag{22.2}$$

qui se déduit de (21.8), si on tient compte de la symétrie cylindrique du problème; C est une constante qui dépend des paramètres du dispositif (diamètre du fil, dimensions de la fente, distance entre le fil et la fente, etc.). En utilisant (22.1) pour passer des valeurs de l'impulsion p à la coordonnée x, on obtient à partir de (22.2) l'expression suivante de la vitesse avec laquelle les atomes d'argent se déposent dans l'intervalle dx:

$$\frac{dN}{dt} \sim |J| = C\frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\left(\frac{R\omega dm_0}{x}\right)^3 e^{-(R\omega dm_0/x)^2/(2kTm_0)}\frac{dx}{x}. \tag{22.3}$$

La formule (22.3) définit la distribution des atomes d'argent déposés sur le cylindre extérieur, si la largeur de la fente Δ est très petite, et notamment on doit avoir

$$\Delta^2 \ll \frac{(R\omega dm_0)^2}{2kTm_0} = \delta^2.$$

En effet, le paramètre δ ayant la dimension de la longueur, détermine la forme de la courbe de distribution et, en particulier, on peut montrer que cette courbe atteint le maximum pour $x = \delta/4$. Si on admet pour l'estimation que $R = 12$ cm, $d = 8$ cm, le nombre de tours par seconde est de 400 et la température est de l'ordre de 1000 K, on obtient que $\delta \approx 6{,}6$ mm.

Dans les limites de précision de l'expérience, ses résultats s'accordaient avec la distribution (22.3), i.e. confirmaient la distribution de Maxwell. L'expérience a été reprise par d'autres chercheurs en versions différentes, proches en principe de l'expérience de Stern, mais avec l'utilisation d'autres atomes, et en particulier du bismuth.

Un autre exemple confirmant la distribution de Maxwell est fourni par les sondages dans le plasma d'une décharge gazeuse. Le *plasma* est un gaz où une partie d'atomes est ionisée, de façon qu'avec

les atomes (ou molécules) neutres il existe un certain nombre d'électrons et d'ions chargés positivement. Dans les conditions ordinaires lorsque le plasma à décharge gazeuse est parcouru par un courant électrique, il constitue un système hors d'équilibre. Toutefois, les conditions sont souvent telles que la fonction de distribution des électrons et des ions dans le plasma, sans parler de la fonction de distribution des atomes neutres, sont très proches des fonctions maxwelliennes. Une étude plus détaillée de l'écart de la fonction de distribution par rapport à sa valeur d'équilibre est donnée au chapitre 13.

Le plasma est exploré à l'aide des sondes, petites électrodes placées dans la région étudiée. Les sondes sont couplées à l'aide d'un appareil de mesure du courant électrique et d'une source réglable de tension continue (fig. 3.9) à l'électrode dont le potentiel est considéré par convention comme nul. En modifiant la tension de la source on mesure la dépendance du courant parcourant la sonde, enregistré par l'appareil de mesure du courant, avec la tension de la source U, i.e. avec le potentiel de la sonde par rapport à l'électrode de référence.

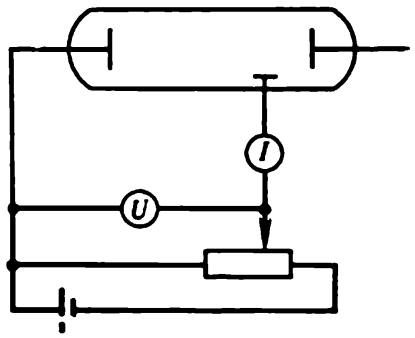


Fig. 3.9

Si la sonde est placée dans un plasma et son potentiel se distingue du potentiel du plasma dans cette région, la redistribution des électrons et des ions autour de la sonde forme un nuage de charge spatiale qui la protège du plasma environnant. Supposons, par exemple, que la sonde a un potentiel négatif ; alors elle repousse les électrons et attire les ions chargés positivement, de façon qu'il se forme autour d'elle un nuage de charge positive. Près de la sonde les conditions du plasma sont perturbées, mais là où il n'y a pas de charge spatiale, le plasma ne subit pas de perturbations. La largeur de la région de la charge spatiale dépend de la concentration des électrons et des ions et sous de faibles pressions (inférieures à 1 mm Hg) elle est ordinairement si petite que les électrons la traversent sans subir de collisions. Dans ces conditions le courant parcourant la sonde est intimement lié au flux d'électrons et d'ions arrivant à la frontière extérieure de la couche de la charge volumique. Dans le cas d'une sonde plane, i.e. d'une électrode sous forme d'une aire plane, la frontière extérieure de la couche de la charge spatiale est également plane et a à peu près la même aire s que la sonde.

La caractéristique de sonde, i.e. la dépendance de l'intensité de courant sur la sonde avec le potentiel appliqué, est surtout simple lorsque les potentiels de la sonde sont négatifs par rapport à la région explorée. Les ions sont alors attirés et les électrons repoussés, de

façon que la sonde n'est atteinte que par les électrons dont l'énergie cinétique est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel:

$$A = -e(U - U_0), \tag{22.4}$$

où U est le potentiel de la sonde, U_0 le potentiel d'équilibre du plasma. Ce qui vient d'être dit signifie que le courant électronique dirigé vers la sonde peut se calculer d'après la formule (21.15) où le travail d'extraction est supposé égal à la valeur donnée dans (22.4):

$$J_e = is = se\frac{nv_{m.e}}{4}e^{e(U-U_0)/(kT_e)},$$

où n est la densité des électrons dans le plasma, T_e leur température, $v_{m.e}$ la vitesse moyenne des électrons. Le courant ionique ne dépasse pas le courant des ions dirigé vers la frontière extérieure de la région de la charge volumique, i.e.

$$I_i = es(nv_{m.i}/4). \tag{22.5}$$

Cette expression montre que pour des U voisins de U_0, le courant ionique est plus faible que le courant électronique, du fait que la vitesse moyenne des électrons $v_{m.e}$ est bien supérieure à la vitesse moyenne des ions. Le rapport de ces vitesses, pour la même température des électrons et des ions, est égal à la racine carrée du rapport de leurs masses:

$$v_{m.e}/v_{m.i} = \sqrt{m_{0i}/m_{0e}}.$$

Pour une masse atomique de l'ion de l'ordre de 20 à 50 u.m.a., le courant ionique est de 50 à 60 fois plus faible que le courant électronique.

Si on néglige complètement le courant ionique, le courant vers la sonde devient

$$I \simeq I_e = \frac{sen}{4}\sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_{0e}}}e^{e(U-U_0)/(kT_e)}. \tag{22.6}$$

En dépouillant les caractéristiques de sonde il est d'usage de tracer la courbe du logarithme du courant dirigé vers la sonde en fonction de son potentiel. La forme typique de cette courbe empirique est représentée sur la figure 3.10. (22.6) entraîne que

$$\ln I = \frac{e}{kT_e}(U - U_0) + \ln\left(\frac{sen}{4}\sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_{0e}}}\right). \tag{22.7}$$

Ainsi, le logarithme du courant est une fonction linéaire du potentiel et la pente de la droite est déterminée par la température des électrons (la tangente de l'angle de pente vaut e/kT_e). A mesure que le potentiel de la sonde croît, la différence $U - U_0$ diminue (rappelons que $U < U_0$). La barrière de potentiel diminue elle aussi et le courant électrique dirigé vers la sonde devient plus fort. Lorsque la condi-

tion $U = U_0$ est satisfaite et le potentiel continue à augmenter, l'accroissement du courant électronique ralentit, tous les électrons tombant sur la frontière extérieure de la région de la charge volumique étant attirés par la sonde. L'accroissement du courant ne se poursuit que grâce à l'augmentation, avec la croissance de U, de la surface efficace de la charge spatiale:

$$I_e = envs_{m.e}s_{eff}/4. \qquad (22.8)$$

La figure 3.10 montre comment d'après la brisure de la caractéristique de sonde on peut trouver le potentiel du plasma U_0. Si on admet qu'au point de brisure pour une sonde plane s_{eff} est égal à la surface s de la sonde, alors d'après (22.8) on peut calculer la concentration des électrons. Pour des potentiels négatifs très grands le courant électronique dirigé vers la sonde devient plus faible que le courant ionique, i.e. le courant de sonde change de signe.

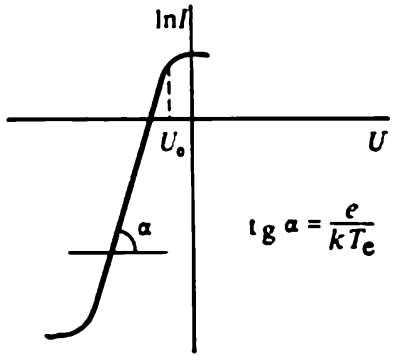


Fig. 3.10

Il découle de ce qui précède qu'un tronçon linéaire de la courbe du logarithme du courant de sonde en fonction de son potentiel témoigne de la distribution maxwellienne des électrons suivant les vitesses. La méthode de relevé des caractéristiques de sonde est l'une des plus usitées dans l'exploration du plasma à décharge gazeuse. Ces caractéristiques ont permis de montrer que les conditions d'une décharge peuvent assurer la répartition des électrons suivant la loi de Maxwell, mais à une température qui diffère de celle des ions et des atomes neutres. Ce plasma a reçu le nom de plasma *non isotherme*. Lors du traitement des caractéristiques de sonde expérimentales d'un tel plasma, la température T_e déterminée d'après la pente de la caractéristique de sonde, est plus élevée que la température du gaz mesurée d'une autre façon.

Ainsi, *la distribution de Maxwell confirmée expérimentalement* (dans les expériences avec des faisceaux moléculaires) *est largement utilisée dans les applications* (traitement des caractéristiques de sonde du plasma, calcul du courant de certains appareils à semiconducteurs, etc.).

Problèmes du chapitre 3

1. Supposons que pour maintenir une réaction ininterrompue de fusion nucléaire (fusion de deux noyaux d'hydrogène lourd en un noyau d'hélium), au moins $\gamma = 0{,}1$ % de tous les noyaux d'hydrogène lourd doivent posséder une énergie supérieure à $\mathcal{E}_0 = 10^4$ eV. Quelle est la température du plasma hydrogénique qui rend possible une réaction autoentretenue?

Solution. Si la température cherchée T vérifie l'inégalité $\mathscr{E}_0 \gg kT$, la probabilité pour que l'énergie d'un noyau de deutérium (d'hydrogène lourd) soit supérieure à $\mathscr{E}_0$ est définie par la formule (19.11), i.e.

$$\frac{\gamma}{100}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{p_0}{\sqrt{2m_0kT}}\,e^{-p_0^2/(2m_0kT)}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\sqrt{\frac{\mathscr{E}_0}{kT}}\,e^{-\mathscr{E}_0/(kT)}\,.$$

En prenant le logarithme, on obtient

$$-\frac{\mathscr{E}_0}{kT}+\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right)+\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)=\ln\left(\frac{\gamma}{100}\right),$$

i.e.

$$T=\frac{\mathscr{E}_0}{k\left[\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\mathscr{E}_0}{kT}\right)+\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)-\ln\left(\frac{\gamma}{100}\right)\right]}.$$

Cette équation peut être résolue par approximations successives en posant, par exemple, à l'approximation d'ordre zéro que $^3/_2\,kT_0=\mathscr{E}_0$. En première approximation

$$T_1=\frac{\mathscr{E}_0}{k\left[\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)-\ln\left(\frac{\gamma}{100}\right)+\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\mathscr{E}_0}{kT_0}\right)\right]},$$

en deuxième

$$T_2=\frac{\mathscr{E}_0}{k\left[\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)-\ln\left(\frac{\gamma}{100}\right)+\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\mathscr{E}_0}{kT_1}\right)\right]},$$

etc. Avec $\gamma = 0{,}1$ %.

$$T_0 = 7{,}7\cdot10^7\ \text{K},\quad T_1 = 1{,}1\cdot10^7\ \text{K},\quad T_2 = 0{,}9\cdot10^7\ \text{K}.$$

Bien que la température T_0 ne vérifie pas l'inégalité initiale, cette inégalité est vérifiée pour T_2, de sorte que la température cherchée est égale à $\sim T_2$.

2. Les mesures de la fonction de distribution des électrons dans le plasma à décharge gazeuse dans l'hydrogène ont montré qu'elle est maxwellienne, la température des électrons étant $T = 20\,000$ K. Quelle partie d'électrons est-elle capable dans ces conditions d'ioniser les atomes d'hydrogène neutres dont l'énergie d'ionisation est $\mathscr{E}_i = 13{,}5$ eV ?

Solution. D'après la formule (19.11) utilisée dans le problème précédent

$$\frac{\gamma}{100}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\sqrt{\frac{\mathscr{E}_i}{kT}}\,e^{-\mathscr{E}_i/(kT)}\,.$$

Puisque $\mathscr{E}_i/kT \approx 8$, on a $\gamma \approx 0{,}1$ %.

3. A quelle température de la cathode faut-il s'attendre à l'apparition d'un courant thermoélectronique discernable ($i \approx 1$ mA/cm^2), si la cathode est en tungstène ($A = 4{,}5$ eV) ou oxydée ($A = 1{,}8$ eV) ? La concentration des électrons dans le métal $n \simeq 10^{22}$ à 10^{23} cm^{-3}, et dans le semiconducteur $n \simeq$ $\simeq 10^{18}$ à 10^{19} cm^{-3}.

Solution. Après le calcul du logarithme, la formule de Richardson qui, pour l'estimation, peut être appliquée aussi bien aux métaux qu'aux semiconducteurs, entraîne

$$-\frac{A}{kT}+\ln\left(\frac{env_m}{4}\right)=\ln i,\quad \text{i.e.}\quad T\approx\frac{A}{k\ln\left(\frac{env_m}{4i}\right)}.$$

Etant donné que $v_m = \sqrt{8kT/(\pi m_e)}$ dépend de la température, cette équation est résolue par approximations successives:

$$T_0 = \frac{A}{k}, \quad T_1 = \frac{A}{k \ln \left(\frac{en}{4i} \sqrt{\frac{8A}{m_e \pi k}} \right)}.$$

Pour le tungstène, $T_1 \simeq 1700$ K $= 1400$ °C. Pour une cathode oxydée, $T_1 \simeq$ $\simeq 1000$ K $= 700$ °C.

4. Calculer la vitesse de la fuite de l'atmosphère et évaluer le temps pendant lequel elle pourrait s'échapper de la Terre. Pour résoudre le problème, envisager l'atmosphère de la Terre comme une couche à peu près homogène ayant une certaine épaisseur efficace H_{eff}. Au chapitre suivant on montre que H_{eff} vérifie l'expression $H_{eff} = kT/(m_0 g)$. Adopter pour les calculs $T = 300$ K, $g \simeq 10$ m/s^2 (accélération de la pesanteur), $m_0 = 5 \cdot 10^{-26}$ kg est la masse d'une molécule d'azote (admettre que la masse d'une molécule d'oxygène est à peu près la même).

Solution. Puisque pour quitter la Terre la vitesse d'une molécule doit dépasser la deuxième vitesse cosmique $v_0 = 11$ km/s, d'après (21.13) la densité du flux de fuite vaut

$$j = \frac{nv}{4} e^{-mv_0^2/(2kT)}.$$

Etant donné que $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = 4 \cdot 10^2$ m/s il vient $j = e^{-730} \cdot \frac{3 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^2}{4} =$ $= 3 \cdot 10^{-296}$ m^{-2} s^{-1}.

Le flux total est

$$J = j 4\pi R^2,$$

où R est le rayon de la Terre. Comme $J = -\frac{dN}{dt}$, où $N = 4\pi R^2 H_{eff} n$ est le nombre total de molécules de l'atmosphère, il vient

$$j = n \frac{v_m}{4} e^{-m_0 v_0^2/(2kT)} = -H_{eff} \frac{dn}{dt},$$

i.e.

$$\tau = \frac{4H_{eff}}{v_m} e^{m_0 v_0^2/(2kT)} = \frac{4kT}{m_0 g v_m} e^{m_0 v_0^2/(2kT)}$$

a le sens du temps qui définit la durée de l'existence de l'atmosphère. En effet, l'équation précédente de la concentration peut s'écrire sous la forme $\frac{dn}{dt} =$ $= -\frac{n}{\tau}$. Sa solution est de la forme: $n = Ce^{-t/\tau}$. En y portant les valeurs numériques, on obtient

$$\tau = 10^{319} \text{ s}.$$

CHAPITRE 4

DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

§ 23. Distribution inhomogène des particules dans l'espace en présence des champs de forces conservatives

Jusqu'à présent nous avons envisagé le comportement d'un gaz parfait ne subissant pas l'action des champs de forces extérieurs. En présence de tels champs les résultats obtenus ne sont pas toujours valables. *Il est bien établi par expérience que l'action des forces extérieures peut perturber la distribution uniforme des particules dans l'espace.* Ceci ne doit pas étonner, puisque, par exemple, sous l'action de la pesanteur les molécules cherchent à se déposer sur le fond du récipient. Une intense agitation thermique empêche cette précipitation, et la distribution des molécules est telle que leur concentration diminue progressivement avec l'accroissement de la hauteur.

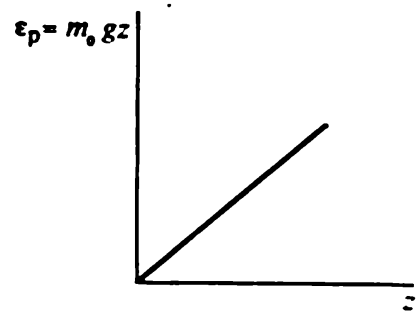


Fig. 4.1

Ce chapitre a pour objet d'élucider la loi de distribution des particules dans l'espace en présence des champs de forces extérieurs. Bien que dans ce cas on puisse s'attendre à la violation de la distribution de Maxwell en impulsions, puisque la condition d'isotropie de l'espace utilisée pour sa déduction n'est pas vérifiée, la distribution de Maxwell reste en vigueur.

Il est commode de commencer l'étude de la distribution des molécules dans l'espace par l'examen des courbes traduisant la dépendance de l'énergie potentielle d'une molécule avec sa position. Etant donné que pratiquement la construction d'un tel graphique n'est commode que lorsque varie une seule des coordonnées, on suppose que pendant ce temps les deux autres ne varient pas. Ainsi, l'énergie potentielle d'une molécule dans le champ de pesanteur près de la surface de la Terre est définie par l'équation

$$\varepsilon_p = m_0 gz,$$

où g est l'accélération de la pesanteur et z la hauteur. Le graphique correspondant (fig. 4.1) a la forme d'une droite. Un graphique analogue peut être construit pour tout autre champ de forces que possède une énergie potentielle.

Si un gaz parfait se trouve dans un récipient clos d'où les molécules ne peuvent pas s'échapper, la dépendance de l'énergie potentielle avec la coordonnée est traduite, en l'absence de forces extérieures,

par le graphique de la figure 4.2. Les points $x = -a/2$ et $x = +a/2$ correspondent aux parois du récipient. A l'intérieur du récipient, i.e. pour $(a/2) > x > (-a/2)$, l'énergie potentielle des molécules est nulle, et à l'extérieur, i.e. pour $|x| > a/2$, elle est infinie, ce qui correspond à un travail infiniment grand nécessaire pour extraire la molécule à travers la paroi. Le graphique de ce type représenté sur la figure 4.2 porte le nom de *puits de potentiel.*

Supposons maintenant qu'il existe deux récipients séparés par une paroi dans laquelle est pratiqué un orifice. Admettons que dans les

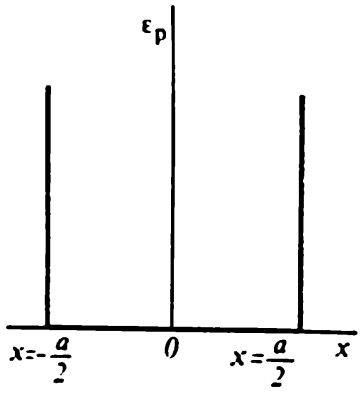


Fig. 4.2

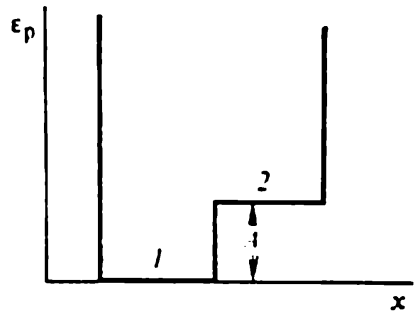


Fig. 4.3

limites de l'orifice existent des forces qui s'opposent au déplacement des molécules du récipient *1* dans le récipient *2* et qui contribuent à leur déplacement dans le sens inverse. Si pour surmonter ces forces et faire passer les molécules du premier récipient dans le deuxième il faut réaliser le travail A, l'énergie potentielle de *2* est supérieure à celle de *1* de la valeur $\Delta\varepsilon_p = A$. Le graphique de l'énergie potentielle a la forme d'un puits de potentiel avec un fond en palier (fig. 4.3; l'axe des x est supposé perpendiculaire à la paroi et passant par l'orifice).

Dans chacun des deux récipients on observe une distribution maxwellienne en impulsions correspondant à certaines température et concentration. Puisque les récipients sont communicants, les molécules peuvent pénétrer du premier récipient dans le deuxième et du deuxième dans le premier.

§ 24. Principe du bilan détaillé

Dans l'exemple du paragraphe précédent l'état d'équilibre se caractérise par ce que la sortie des molécules d'un des récipients communicants est compensée par le processus inverse de leur passage du deuxième récipient dans le premier. Autrement dit, l'équilibre a une allure dynamique d'échange permanent en molécules.

D'après l'exemple proposé par Y. Frenkel, cet échange peut être comparé à la situation créée pour deux villes, par exemple Moscou et Léningrad, par les voyages constants des habitants d'une ville dans l'autre. Il est clair que l'équilibre de la population de ces deux villes ne peut avoir lieu que dans le cas où le nombre moyen de passages de Moscou à Léningrad est égal à celui de passages de Léningrad à Moscou. Bien plus, cette condition doit être détaillée. Il est peu probable qu'on puisse parler de l'équilibre, si Léningrad est quitté seulement par des femmes et Moscou, seulement par des hommes. Même pour des flux opposés égaux des hommes et des femmes, les conditions ne peuvent pas être envisagées comme celles d'équilibre, si les femmes qui quittent Moscou, sont jeunes, alors que Léningrad est quitté par des femmes d'un certain âge. Il faut encore exiger que dans les deux flux l'âge moyen soit le même.

Nous aboutissons ainsi *au principe du bilan détaillé* qui consiste en ce qui suit. *Dans un vrai équilibre à chaque flux on peut faire correspondre un flux opposé, de sorte que l'équilibre a lieu non seulement dans l'ensemble, mais aussi dans le détail pour chaque couple de processus opposés.*

En appliquant ce principe aux récipients communicants, on peut affirmer qu'à l'équilibre le nombre de molécules à énergie comprise dans un certain intervalle $d\varepsilon$, qui s'échappent du premier récipient pour aller dans le deuxième, est égal en moyenne au nombre de molécules qui arrivent du deuxième récipient dans le premier et possèdent après le passage l'énergie de ce même intervalle $d\varepsilon$. Cette affirmation permet de répondre à la question de la répartition des particules dans l'espace en présence des forces extérieures en s'appuyant sur la distribution de Maxwell.

§ 25. Liaison entre la distribution de Boltzmann et celle de Maxwell

Supposons que l'orifice dans la paroi séparant les deux récipients est d'une surface ds et l'axe des x est perpendiculaire à la paroi. Alors, d'après (21.8) le nombre de molécules de l'intervalle des impulsions $d\Omega$, qui passent par unité de temps du premier récipient dans le deuxième, est

$$ds\, dj_x = \frac{p_x n_1}{m_0 (2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 k T_1)}\, d\Omega\, ds, \qquad (25.1)$$

où n_1 est la concentration des molécules dans le premier récipient, T_1 leur température et p_x la composante de l'impulsion perpendiculaire au plan de l'orifice. On suppose naturellement que la composante de l'impulsion est, premièrement, dirigée du récipient *1* vers *2*, et deuxièmement, elle est suffisamment grande pour que la molécule puisse surmonter sur son chemin la barrière de potentiel. Puisque en passant par l'orifice la molécule subit la force dirigée dans le sens des x négatifs, la composante p_x de l'impulsion diminue, et les composantes p_y et p_z ne changent pas. Si on note p'_x la valeur de

la composante x après le passage par l'orifice, d'après la loi de conservation de l'énergie on doit avoir

$$\frac{p_x^2}{2m_0} = \Delta\varepsilon_p + \frac{(p'_x)^2}{2m_0}, \tag{25.2}$$

i.e. après le passage l'énergie cinétique devient plus petite du fait que l'énergie potentielle augmente.

D'après le principe du bilan détaillé le flux direct doit être compensé par le flux inverse pour lequel on peut écrire d'une façon analogue à (25.1)

$$ds\, dj'_x = \frac{p'_x n_2}{m_0 (2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-(p')^2/(2m_0 k T_2)} d\Omega'\, ds. \tag{25.3}$$

Ici n_2 et T_2 sont la concentration et la température des molécules dans le deuxième récipient et p' est leur impulsion choisie conformément à l'équation (25.2) et telle qu'après le passage d'un récipient dans l'autre, la molécule conserve la valeur de son énergie. Bien que la direction de la densité élémentaire du flux dj'_x soit opposée à dj_x (les x négatifs), pour les passages de *2* à *1* la direction de la normale à l'aire ds est également opposée, de sorte que le flux dirigé vers le premier récipient est quand même positif.

L'égalité des flux entraîne que

$$\frac{n_1 p_x}{m_0 (2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m_0 k T_1}} dp_x\, dp_y\, dp_z =$$

$$= \frac{n_2 p'_x}{m_0 (2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p'^2}{2m_0 k T_2}} dp'_x\, dp'_y\, dp'_z. \tag{25.4}$$

Lors du passage la valeur des composantes p_y et p_z ne change pas; donc, toutes les molécules dont la composante y de l'impulsion repose dans l'intervalle dp_y se trouvent après le passage dans l'intervalle dp'_y égal à dp_y. Ceci est également vrai pour dp_z. Ainsi,

$$dp_y = dp'_y, \quad dp_z = dp'_z. \tag{25.5}$$

Compte tenu de (25.5), l'équation (25.4) peut se récrire sous la forme

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m_0 k T_1}} d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right) = \frac{n_2}{(2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p'^2}{2m_0 k T_2}} d\left(\frac{p'^2_x}{2m_0}\right). \tag{25.6}$$

La loi de la conservation de l'énergie (25.2) implique

$$d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right) = d\left(\frac{p_x'^2}{2m_0}\right),$$

puisque lors du passage d'un récipient dans l'autre, la variation de l'énergie potentielle $\Delta\varepsilon_p$ est la même pour les molécules quelle que

soit la valeur de l'impulsion. Ceci permet de mettre la condition (25.6) sous la forme

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 kT_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 kT_2)^{3/2}} e^{-\frac{p_x'^2+p_y'^2+p_z'^2}{2m_0kT_2}},$$

ou, étant donné que $p_y^2 = p_y'^2$, $p_z^2 = p_z'^2$, sous la forme

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 kT_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 kT_2)^{3/2}} e^{-\frac{p_x'^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_2}}.$$

En portant dans le deuxième membre de la dernière égalité la valeur de l'énergie cinétique $p_x'^2/(2m_0)$ tirée de la relation (25.2), on trouve

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 kT_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 kT_2)^{3/2}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_p}{kT_2}} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_2}}. \quad (25.7)$$

L'équation (25.7) doit être vérifiée non pas pour une valeur déterminée du module de l'impulsion, mais identiquement pour des valeurs quelconques. Mais alors elle ne peut être satisfaite que si les températures dans le premier récipient (T_1) et dans le deuxième (T_2) sont égales, puisque ce n'est que dans ce cas que les facteurs exponentiels à p^2 se réduisent. Après la réduction, on obtient

$$n_1 = n_2 e^{-\Delta\varepsilon_p/(kT)}, \quad (25.8)$$

où $T = T_1 = T_2$ est la température commune des deux récipients.

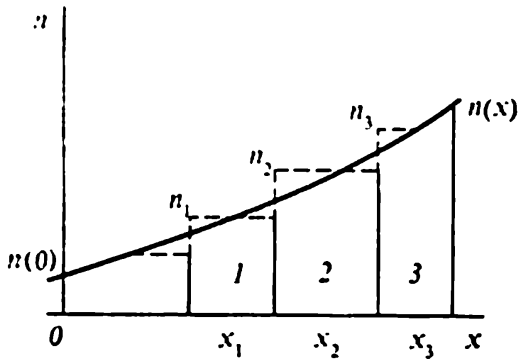


Fig. 4.4

La distribution (25.8) qui associe les concentrations des molécules dans deux récipients porte le nom de *distribution de Boltzmann*. Elle est vraie pour le cas de champs de forces conservatives quelconques et non seulement pour le cas particulier que nous avons examiné en la déduisant. Pour le montrer on peut raisonner de la façon suivante. Supposons que l'énergie potentielle d'une particule qui se déplace dans une certaine direction, par exemple dans celle de l'axe des x, change d'une façon compliquée (fig. 4.4). La variation progressive de l'énergie potentielle $\varepsilon_p(x)$ peut être approximée avec un degré de précision quelconque par une ligne en escalier représentée sur la figure 4.4 en pointillé, si la grandeur des paliers est rendue assez petite. Examinons les paliers numérotés 1, 2, 3 qui correspondent

aux positions x_1, x_2, x_3 de la particule. N'importe quels deux paliers voisins se rangent dans le modèle mentionné, et on peut donc affirmer que dans les limites de l'un quelconque de ces paliers la température du gaz est la même, et les concentrations n_1, n_2, n_3 sont liées par les relations

$$n_2 = n_1 e^{-\Delta\varepsilon_{p21}/(kT)}, \quad n_3 = n_2 e^{-\Delta\varepsilon_{p32}/(kT)}, \tag{25.9}$$

où

$$\Delta\varepsilon_{p21} = \varepsilon_p(x_2) - \varepsilon_p(x_1) \quad \text{et} \quad \Delta\varepsilon_{p32} = \varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_2) \tag{25.10}$$

sont les différences des énergies potentielles lors du passage d'un palier à un autre. Portons dans la deuxième des égalités (25.9) la valeur de n_2 qui se déduit de la première; alors

$$n_3 = n_1 e^{-\Delta\varepsilon_{p21}/(kT)} e^{-\Delta\varepsilon_{p32}/(kT)} = p_1 e^{(-\Delta\varepsilon_{p21}+\Delta\varepsilon_{p32})/(kT)}.$$

Or d'après (25.10)

$$\Delta\varepsilon_{p21} + \Delta\varepsilon_{p32} = \varepsilon_p(x_2) - \varepsilon_p(x_1) + \varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_2) = \varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_1),$$

de sorte que

$$n_3 = n_1 e^{-[\varepsilon_p(x_3)-\varepsilon_p(x_1)]/(kT)}. \tag{25.11}$$

Ainsi, pour les paliers qui ne sont pas directement voisins et ne s'échangent pas de particules, la distribution de Boltzmann est également justifiée. En considérant un plus grand nombre de paliers, on peut montrer que les relations de la forme (25.11) ont lieu pour deux quelconques d'entre eux; ainsi,

$$n_5 = n_1 e^{-[\varepsilon_p(x_5)-\varepsilon_p(x_1)]/(kT)}, \text{ etc.}$$

Si on prend un palier auquel correspond la coordonnée $x = 0$ et le palier de coordonnée x, en notant les concentrations sur ces paliers respectivement par $n(0)$ et $n(x)$, on obtient

$$n(x) = n(0)\, e^{-[\varepsilon_p(x)-\varepsilon_p(0)]/(kT)}. \tag{25.12}$$

Si, enfin, on ne s'impose pas de déplacement seulement dans le sens de l'axe des x, mais admet que l'exploration porte sur deux points arbitraires dans l'espace de rayons vecteurs $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2$, la distribution de Boltzmann peut s'écrire sous la forme générale suivante:

$$n(\mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)\, e^{-[\varepsilon_p(r_2)-\varepsilon_p(r_1)]/(kT)}. \tag{25.13}$$

Ainsi, *le principe du bilan détaillé et la distribution en impulsions de Maxwell entraînent qu'en présence des champs de forces conservatives l'équilibre est assuré si la température des particules est partout la même et la concentration varie conformément à la relation* (25.13) *qui porte le nom de distribution de Boltzmann.*

§ 26. Formule barométrique et détermination expérimentale de la constante de Boltzmann

A l'aide de la distribution de Boltzmann on obtient sans peine la formule barométrique décrivant la variation de la densité de l'atmosphère avec l'altitude. Si on suppose que l'atmosphère est en équilibre et, notamment, que sa température est constante (cette hypothèse n'est observée que d'une façon approchée), la concentration varie avec l'altitude suivant la formule (25.13). Soit z la hauteur au-dessus du niveau de la mer; alors l'énergie potentielle d'une molécule de masse m_0 dans le champ de pesanteur de la Terre s'écrit

$$\varepsilon_p(z) = m_0 g z.$$

En désignant la concentration pour $z = 0$ par n_0, on peut écrire pour une concentration à l'altitude z:

$$n(z) = n(0)\, e^{-m_0 g z/(kT)}. \tag{26.1}$$

Cette relation est une des formes possibles de la formule barométrique.

Comme à la température constante la pression du gaz est proportionnelle à sa concentration, (26.1) est équivalente à la forme suivante de l'équation barométrique:

$$p(z) = p_0 e^{-m_0 g z/(kT)}, \tag{26.2}$$

où $p(z)$ est la pression à l'altitude z, $p_0 = 1$ atm la pression au niveau de la mer.

Parfois il est commode d'écrire (26.1) et (26.2) d'une façon légèrement différente, en exprimant la constante de Boltzmann par l'intermédiaire de la constante des gaz R et le nombre d'Avogadro N_A: $k = R/N_A$, et en utilisant le fait que $m_0 N_A = \mu$, où μ est la masse molaire. Ainsi, on obtient

$$n(z) = n(0)\, e^{-\mu g z/(RT)}, \tag{26.3}$$

$$p(z) = p_0 e^{-\mu g z/(RT)}. \tag{26.4}$$

Les formules (26.3) et (26.4) sont plus commodes parce qu'au lieu de la masse moléculaire y figure la masse molaire. Notons que puisque l'atmosphère est surtout un mélange d'azote N_2 et d'oxygène O_2, les formules ci-dessus devraient être appliquées à la concentration et à la pression partielle de l'azote et de l'oxygène séparément. Les masses des molécules N_2 et O_2 et leurs masses molaires ($\mu_{N_2} = 0{,}028$ kg/mole; $\mu_{O_2} = 0{,}032$ kg/mole) étant proches, on néglige souvent cette différence pour utiliser la masse molaire de l'air ($\mu = 0{,}029$ kg/mole). En réalité, d'après la loi de Boltzmann, la composition de l'atmosphère doit changer avec l'altitude en s'appauvrissant en oxygène et en s'enrichissant en azote plus léger.

L'équation (26.1) peut se mettre sous la forme

$$n(z) = n(0)\, e^{-z/H_{eff}}, \tag{26.5}$$

où H_{eff} est l'altitude efficace

$$H_{eff} = \frac{kT}{m_0 g} = \frac{RT}{\mu g}, \tag{26.6}$$

qui a le sens d'une distance par rapport au niveau de la mer, qui est telle que la concentration des molécules et, par suite, la pression diminuent de e fois.

Avec une densité constante de l'atmosphère égale à sa densité au niveau de la mer, la hauteur de l'atmosphère serait égale à H_{eff}. En effet, lorsque la formule barométrique est vérifiée, le nombre de molécules se trouvant au-dessus d'une unité de surface de la Terre à l'altitude z dans la couche d'épaisseur dz est

$$dN = n(z)\, dz = n(0)\, e^{-z/H_{eff}} dz.$$

Le nombre total de molécules au-dessus de l'unité de surface se calcule par sommation sur toutes les couches, depuis celle qui adhère au niveau de la mer jusqu'à celle qui est éloignée à l'infini, i.e.

$$N = \int dN = \int_0^\infty n(z)\, dz = n(0) \int_0^\infty e^{-z/H_{eff}}\, dz = n(0)\, H_{eff}.$$

Si l'atmosphère était homogène sa hauteur s'obtiendrait en divisant N par n (0), i.e. elle serait égale à H_{eff}.

Comme nous l'avons déjà dit, la formule barométrique ne donne qu'une description approchée de la variation de la pression avec l'altitude, puisqu'en fait l'atmosphère ne se trouve pas à l'état d'équilibre. Cependant, cette formule présente un grand intérêt en permettant de réaliser des estimations très utiles et sert de base pour d'autres relations plus exactes appliquées pour déterminer l'altitude d'après la pression de l'atmosphère.

J. Perrin a proposé d'utiliser la formule barométrique pour établir empiriquement la valeur numérique de la constante de Boltzmann. Celle-ci étant liée à la constante des gaz molaire, fournie par les expériences avec des gaz raréfiés, et au nombre d'Avogadro, les expériences de Perrin permettent également d'obtenir ce nombre.

L'idée de cette expérience remarquable est au fond très simple. La distribution de Boltzmann, et donc la formule barométrique, sont justifiées pour toute particule en équilibre thermique avec le milieu ambiant. Si on choisit des particules dont la masse est sensiblement supérieure à celle des molécules, alors, d'après (26.6), la hauteur efficace inversement proportionnelle à la masse des particules, sera petite. Ceci présente de grands avantages pour la réalisation de l'expérience. Premièrement, il est plus facile de mesurer la

variation de concentration si elle varie à des distances relativement petites, et non pas comme dans l'atmosphère, où $H_{\text{eff}} \approx 9$ km. Deuxièmement, il est plus facile d'assurer les conditions d'équilibre. en particulier la permanence de la température, puisqu'elles doivent intervenir dans une région relativement peu grande de l'espace. L'expérience de Perrin consistait à verser dans un récipient rempli de liquide une poudre constituée de très petites particules. Ces dernières peuvent être envisagées comme de très grosses molécules qui, sous l'action de la pesanteur, se répartissent en hauteur d'une façon irrégulière en vertu de la formule barométrique. En utilisant un microscope, on calcule le nombre de particules dans le champ de vision près du fond, puis à une certaine hauteur. On utilise à cet effet la propriété du microscope telle que dans le champ visuel ne sont visibles que des particules déposées dans une zone étroite au voisinage du plan focal. D'après la formule barométrique le rapport des nombres obtenus est égal à

$$n(z)/n(0) = e^{-m'gz/(kT)},$$

où $m'g$ est le poids d'une particule dans le liquide, i.e. son poids moins la poussée d'Archimède. La formule ci-dessus entraîne

$$k = \frac{m'gz}{T} \ln\left[\frac{n(0)}{n(z)}\right].$$

Si on connaît les dimensions des particules (le rayon r) et la densité ρ de la matière dont elles se composent, ainsi que la densité ρ_0 du liquide, il vient

$$m'g = {}^4/_3\pi r^3 (\rho - \rho_0)\, g.$$

En connaissant la température T du liquide, on calcule k d'après la valeur du rapport $n(0)/n(z)$ établi expérimentalement pour la hauteur choisie z.

La constante de Boltzmann fournie par l'expérience de Perrin vaut $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, *d'où le nombre d'Avogadro* $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mole^{-1}.

§ 27. Différence de potentiel de contact

Un autre exemple de l'utilisation de la distribution de Boltzmann peut être fourni par la théorie de la différence de potentiel de contact. Dans la version classique la plus simple (non quantique) de la théorie des conducteurs, ces derniers sont envisagés comme des vases particuliers contenant du gaz d'électrons. Plus exactement, il conviendrait de les envisager comme un réseau ionique chargé positivement entre les nœuds duquel se déplacent les électrons qui interagissent entre eux et avec les ions du réseau. Dans l'ensemble, le cristal composé d'un réseau chargé positivement et des électrons est neutre. La théorie classique est applicable, par exemple, aux semiconducteurs

dont la concentration en porteurs de charge mobiles n'est pas très élevée.

Pour faire sortir un électron à l'extérieur d'un conducteur il faut dépenser un certain travail A appelé travail d'extraction (plus exactement travail d'extraction extérieur ou affinité électronique). Le calcul du travail d'extraction est une tâche ardue qu'on résout par les méthodes de la mécanique quantique. Admettons, comme

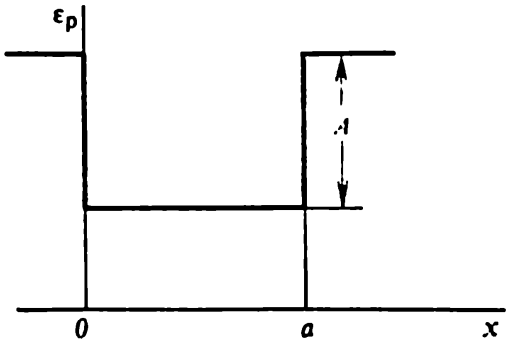


Fig. 4.5

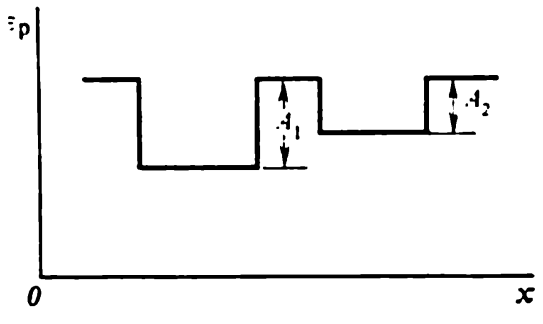


Fig. 4.6

nous l'avons déjà fait pour l'étude de l'émission thermoélectronique, que pour un conducteur concret la valeur de A est fournie par l'expérience.

La présence du travail d'extraction signifie que du point de vue énergétique le plus simple modèle du conducteur est un puits de potentiel. Sur la figure 4.5 on porte en ordonnées l'énergie de l'électron, et en abscisses, sa coordonnée x. Si le conducteur s'étend du point de coordonnée $x = 0$ jusqu'au point de coordonnée $x = a$, pour ces valeurs de x, l'énergie potentielle de l'électron a la même valeur, alors que pour les autres x elle est plus grande de la valeur du travail d'extraction A.

Supposons maintenant qu'il existe deux conducteurs *1* et *2*. Notons n_1 et A_1 la concentration des électrons et le travail d'extraction de l'un des conducteurs et n_2 et A_2 les grandeurs correspondantes de l'autre. Si ces conducteurs se trouvent l'un de l'autre à une distance si grande qu'on peut négliger l'échange des électrons entre eux, le diagramme énergétique a la forme de la figure 4.6. En effet, l'énergie potentielle d'un électron sorti du conducteur et se trouvant en dehors de lui a la même valeur quel que soit le conducteur dont il est échappé. Ceci fait que le bord supérieur du puits de potentiel qui correspond au niveau de l'énergie potentielle hors du conducteur ou au niveau du vide est le même pour les deux conducteurs. Quant à la profondeur du puits, elle dépend du travail d'extraction et dans le cas où $A_1 > A_2$, le puits de potentiel qui correspond au premier conducteur est plus profond, et, par suite, son fond se trouve plus bas (fig. 4.6).

La situation est toute autre si les conducteurs sont si rapprochés qu'il faut tenir compte de l'échange des électrons. Un tel échange existe en principe ne serait-ce que grâce à l'effet de l'émission thermoélectronique qui détermine un courant électronique à partir des deux conducteurs. Quel est alors le diagramme énergétique?

Lorsque la distance entre les conducteurs est bien inférieure aux dimensions des échantillons eux-mêmes, on peut admettre que leurs dimensions sont infinies le long de la surface de contact, i.e. suivant les axes des y et des z, et que l'énergie ne dépend que de la coordonnée x normale à la surface de contact. Supposons, pour fixer les idées, que la concentration des électrons dans le premier conducteur (n_1) est inférieure à celle dans le deuxième (n_2). Puisque le travail d'extraction du premier conducteur est plus grand et la concentration des électrons y est plus faible son courant d'émission thermoélectronique est, naturellement, plus faible. Ceci résulte directement de la formule (21.15) appliquée à la densité de courant suivant l'axe des x dans le premier et le deuxième conducteur, sous la condition qu'ils ont la même température et, par suite, leurs électrons ont la même vitesse moyenne v_m. Le flux d'électrons du deuxième conducteur dans le premier est plus intense que le flux inverse; il s'ensuit que le premier conducteur commence à se charger négativement, et le deuxième positivement. On voit apparaître entre les conducteurs une différence de potentiel dite *de contact*. L'énergie potentielle d'un électron dans un conducteur chargé négativement est supérieure à celle du conducteur non chargé; il s'ensuit qu'au cours de la charge le premier puits de potentiel monte sur le diagramme énergétique, et le deuxième descend. A l'état d'équilibre le diagramme énergétique acquiert la forme de la figure 4.7. Sur ce diagramme les bords des puits de potentiel se trouvent à des niveaux différents. Cette différence est définie par le travail supplémentaire qu'il faut fournir pour surmonter la différence de potentiel apparue lors du déplacement de l'électron du deuxième conducteur vers le premier. En notant φ_1 le potentiel électrique du premier conducteur et φ_2 celui du deuxième, la charge d'un électron étant—e, le travail supplémentaire

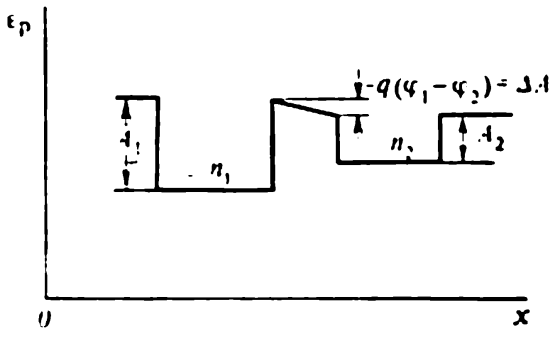


Fig. 4.7

$$\Delta A = -e(\varphi_1 - \varphi_2). \qquad (27.1)$$

En appliquant la loi de distribution de Boltzmann au diagramme de la figure 4.7, on peut exprimer la différence de potentiel de

contact $\varphi_1 - \varphi_2$ en fonction du travail d'extraction et de la concentration des électrons des deux conducteurs. Il faut tenir compte que le passage partiel des électrons du deuxième conducteur dans le premier ne change pas, pratiquement, la concentration, puisque le nombre d'électrons déplacés est très petit par rapport au nombre total d'électrons dans chacun des conducteurs. D'autre part, le champ électrique de la différence de potentiel de contact est concentré dans une région très étroite au voisinage du contact. Dans cette région que nous n'examinons pas ici, on observe la variation du potentiel et de la concentration des électrons à partir des valeurs correspondant à un conducteur jusqu'aux valeurs correspondant à l'autre conducteur.

Tout comme avant l'entrée en contact, la concentration du deuxième conducteur est n_2 et dans la profondeur du premier elle est n_1. Le diagramme montre que la différence des énergies potentielles de l'électron dans le premier et le deuxième conducteur vaut

$$\Delta\varepsilon_p = A_2 + \Delta A - A_1.$$

D'après la loi de Boltzmann,

$$n_1/n_2 = e^{-\Delta\varepsilon_p/(kT)} = e^{-(A_2 - A_1 + \Delta A)/(kT)}. \qquad (27.2)$$

En calculant le logarithme de l'égalité (27.2) et en y portant la valeur de ΔA tirée de (27.1), on trouve

$$\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = -\frac{A_2 - A_1 - e(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}.$$

On en tire pour la différence de potentiel de contact

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) - \frac{A_1 - A_2}{e}. \qquad (27.3)$$

Ainsi, la théorie classique enseigne qu'*entre deux conducteurs s'établit la différence de potentiel de contact dont la valeur est définie, en vertu de la loi de Boltzmann, par la formule* (27.3), *i.e. dépend du travail d'extraction et de la concentration des électrons dans les deux conducteurs.*

Avec une différence de potentiel de contact d'équilibre, le courant d'émission thermoélectronique circulant de l'un des conducteurs dans l'autre est égal en valeur absolue au courant inverse. Il est facile de s'en assurer par des calculs directs en utilisant l'égalité (27.3). En effet, la densité de courant du premier conducteur dans le deuxième est d'après (21.15)

$$i_{12} = \frac{en_1 v_m}{4} e^{-A_1/(kT)}, \qquad (27.4)$$

puisque bien que la différence de potentiel de contact contribue au passage des électrons, ceci n'a lieu que par rapport aux électrons

tombés dans le champ de contact, i.e. sortis déjà du premier conducteur. La densité du courant inverse est définie par l'expression

$$i_{21} = \frac{en_2 v_m}{4} e^{-(A_2+\Delta A)/(kT)}, \qquad (27.5)$$

du fait que les électrons doivent surmonter non seulement la barrière A_2, mais encore la barrière électrique supplémentaire ΔA. Si on porte n_1 tiré de l'équation (27.2) dans (27.4) on obtient

$$i_{12} = \frac{ev_m n_2}{4} e^{-(A_2-A_1+\Delta A)/(kT)} e^{-A_1/(kT)} = \frac{ev_m n_2}{4} e^{-(A_2+\Delta A)/(kT)},$$

i.e. il s'avère que $i_{12} = i_{21}$.

Mais quelle est la valeur de la différence de potentiel de contact ? La valeur du travail d'extraction varie entre 0,5 et 4 eV, alors que la concentration des électrons peut changer très fortement. Ainsi, à la température ambiante, la concentration des électrons dans le silicium très pur est voisine de 10^{10} cm^{-3}. On utilise également le silicium dont la concentration en électrons est élevée et se situe entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3}.

Si on met en contact deux semiconducteurs de nature chimique différente, mais avec à peu près la même concentration des électrons, en calculant la différence de potentiel de contact d'après la formule (27.3) on découvre aisément que le rôle principal est tenu par le deuxième terme. Le travail d'extraction étant de quelques électrons-volts, la différence des travaux d'extraction est à peu près de la même valeur. Après la division par la charge de l'électron, on trouve que la contribution du deuxième terme à la différence de potentiel de contact est une grandeur d'un ou de quelques volts. A la température ambiante ($T = 300$ K), pour le premier terme $kT = 25 \cdot 10^{-3}$ eV et donc $kT/e = 25$ mV. Si la concentration dans les semiconducteurs en contact ne diffère pas plus que d'un ou de deux ordres, la valeur du facteur $\ln (n_1/n_2)$ ne dépasse pas 2,3 à 4,6. De la sorte, le premier terme est de l'ordre de 100 mV, i.e. inférieur d'un ordre au deuxième.

La situation est toute autre pour le contact de deux pièces de semiconducteur de même nature chimique, mais ayant une concentration des électrons très différente, par exemple deux échantillons de silicium ayant une concentration des électrons de 10^{10} et de 10^{18} cm^{-3}. Le travail d'extraction des deux échantillons est le même, c'est pourquoi le deuxième terme s'annule. Le rapport entre les concentrations des électrons est grand (10^8) ; donc, le facteur logarithmique n'est pas petit :

$$\ln (n_2/n_1) = \ln (10^8) = 8 \ln 10 \simeq 8 \cdot 2{,}3 \simeq 18.$$

En multipliant par $kT/e = 25$ mV on obtient une différence de potentiel de contact égale à 0,45 V.

La formule (27.3) permet d'obtenir sans peine la *loi de Volta* qui stipule que *dans un circuit fermé composé d'un certain nombre de semiconducteurs de nature différente, la somme des différences de potentiel de contact est nulle.* La figure 4.8 représente un circuit composé de trois conducteurs différents couplés en série. Pour la commodité des raisonnements, choisissons le sens de parcours du circuit, par exemple celui des aiguilles d'une montre. Soient φ_{12} la différence de potentiel de contact à la frontière du premier et du deuxième conducteur; φ_{23} à la frontière du deuxième et du troisième conducteur et φ_{31} à la frontière du troisième et du premier conducteur. D'après (27.3), on peut écrire:

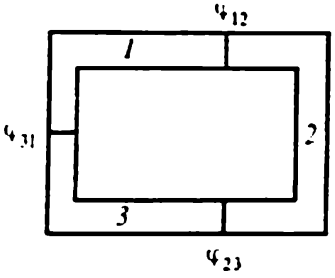


Fig. 4.8

$$\varphi_{12}=\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)-\frac{A_1-A_2}{e},\quad \varphi_{23}=\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{n_2}{n_3}\right)-\frac{A_2-A_3}{e},$$

$$\varphi_{31}=\frac{kT}{e}\ln\left(\frac{n_3}{n_1}\right)-\frac{A_3-A_1}{e}. \quad (27.6)$$

La somme des différences de potentiel de contact dans un circuit fermé s'obtient en additionnant les équations écrites:

$$\varphi_{12}+\varphi_{23}+\varphi_{31}=\frac{kT}{e}\left[\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)+\ln\left(\frac{n_2}{n_3}\right)+\right.$$

$$\left.+\ln\left(\frac{n_3}{n_1}\right)\right]-\frac{1}{e}(A_1-A_2+A_2-A_3+A_3-A_1).$$

On voit que le terme où figure le travail d'extraction s'annule. Si le circuit est en équilibre de façon que tous les conducteurs possèdent la même température, la somme des autres termes s'annule elle aussi:

$$\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)+\ln\left(\frac{n_2}{n_3}\right)+\ln\left(\frac{n_3}{n_1}\right)=\ln\left(\frac{n_1n_2n_3}{n_2n_3n_1}\right)=\ln 1=0.$$

De la sorte, la somme des différences de potentiel de contact est en effet nulle et il est évident que ceci est également vrai pour des circuits composés d'un nombre quelconque de conducteurs de nature différente.

§ 28. Méthode du champ self-consistant

Dans certains problèmes l'application de la formule de Boltzmann est rendue difficile par le fait que l'énergie potentielle qui détermine la distribution des particules dans l'espace dépend de leur position. L'exemple typique d'un tel cas est donné par la distribution des

particules chargées (électrons et ions) dans une décharge gazeuse. Il en est de même pour la distribution des électrons dans la région avoisinnante du contact de deux conducteurs, où, comme on l'a établi au paragraphe précédent, la différence de potentiel de contact dépend de la concentration des électrons. La difficulté de cette sorte apparaît lorsque, en toute rigueur, on s'efforce de sortir du cadre de l'applicabilité de la loi de distribution de Boltzmann, et en plus de l'action des champs de forces extérieurs, pour lesquels la distribution a été déduite, on prend en considération les champs produits par les particules elles-mêmes, i.e. les interactions entre elles. La méthode qui tient compte des forces d'interaction à l'aide de la distribution de Boltzmann et qui est décrite dans le présent paragraphe s'appelle *méthode du champ self-consistant*; le plus souvent elle est appliquée aux particules chargées, celles-ci respectant le mieux les conditions qui déterminent sa validité.

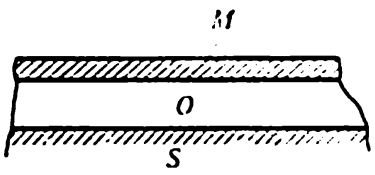


Fig. 4.9

Pour rendre plus suggestive la description de cette méthode, le mieux est d'examiner un problème concret. Dans les transistors MOS (à métal-oxyde-semiconducteur) l'une des électrodes nommée gate est construite de la façon suivante. Une couche mince de film d'oxyde O bon isolateur est portée sur le semiconducteur S (fig. 4.9), et sur cette couche est pulvérisée une électrode métallique M. Le potentiel de la gate par rapport au semiconducteur peut varier sous l'action d'une source extérieure, la présence du film d'oxyde interdisant pratiquement le passage du courant par le système. Supposons que nous avons un semiconducteur où la concentration des électrons libres est n_1 (ce qu'on appelle semiconducteurs de type n). Dans ce semiconducteur la charge des électrons est compensée par la charge positive associée au réseau cristallin et répartie de façon uniforme. Si, pour simplifier le problème, on omet l'examen des phénomènes complexes qui peuvent se produire à la frontière du semiconducteur et du film d'oxyde et qui sont déterminés par la structure de cette frontière, il faut admettre que la concentration en électrons à la frontière oxyde-semiconducteur est la même qui serait à la frontière métal-semiconducteur en l'absence du film d'oxyde.

Admettons que le travail d'extraction du métal est plus faible et la concentration en électrons y est plus élevée que dans le semiconducteur; alors, en l'absence de tension extérieure la couche de semiconducteur adhérente à la région de contact s'enrichit en électrons et prend une charge négative, alors que la couche de métal correspondante voisine du contact se charge positivement. Il convient alors de ne pas perdre de vue que la concentration en électrons de la zone voisine du contact varie sous l'effet de l'échange par le circuit extérieur et non par la couche d'oxyde.

La grande concentration du métal en électrons fait que la redistribution de la charge dans le métal intervient peu dans la concentration ; on peut donc considérer que dans un semiconducteur à la frontière avec le film d'oxyde, elle est égale à la concentration n_2 du métal en électrons.

Ainsi, dans un semiconducteur il existe une couche de charge volumique, et la concentration des électrons dans cette couche varie progressivement de la valeur établie à la frontière jusqu'à la concentration qui s'observe dans la profondeur du semiconducteur. La charge de cette couche détermine la formation d'une différence de potentiel qui entrave la redistribution ultérieure des électrons. Si entre la gate et le semiconducteur on applique encore une tension extérieure U, la couche de charge volumique crée une différence de potentiel suffisante pour compenser la somme $\varphi_c + U$ de la différence de potentiel de contact et de la tension extérieure appliquée. La polarité de la tension appliquée est très importante, puisque dans notre exemple, lorsque le métal est chargé positivement et le semiconducteur négativement, on l'ajoute à la différence de potentiel de contact, et lorsque la polarité est inversée, on la retranche.

Considérons maintenant la largeur de la région de la charge d'espace et la distribution des électrons dans cette région. Le système n'étant pas parcouru par le courant, la répartition des électrons est équilibrée, i.e. elle est définie par la formule de Boltzmann

$$n = n_1 e^{e\varphi/(kT)}, \tag{28.1}$$

où n_1 est la concentration dans la profondeur du semiconducteur, le potentiel de cette région étant pris pour zéro. Comme nous l'avons déjà dit, la formule ci-dessus ne fournit pas de solution du problème, puisque le potentiel est toujours une fonction inconnue des coordonnées. Pour le calculer il faut faire appel aux lois de l'électrostatique (on suppose que la tension appliquée est soit constante, soit change assez lentement). En électrostatique on déduit l'équation qui associe le potentiel à la densité de charge volumique ρ. Elle s'appelle *équation de Poisson* et s'écrit

$$\nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \tag{28.2}$$

où ε est la permittivité diélectrique du semiconducteur, ε_0 la constante électrique et le symbole $\nabla^2\varphi$ signifie :

$$\nabla^2\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}. \tag{28.3}$$

La densité de charge ρ est liée à la concentration en électrons n et à la charge positive du réseau par la relation

$$\rho = -en + en_1 \tag{28.4}$$

du fait que $-en$ est la charge négative des électrons par unité de volume et en_1 la charge positive correspondante du réseau cristallin. La quantité n_1 est une constante, puisque la charge du réseau y est répartie de façon uniforme et ne se redistribue pas sous l'action du champ extérieur.

On peut porter dans (28.4) la concentration tirée de (28.1) pour obtenir

$$\rho = -en_1 (e^{e\varphi/(kT)} - 1). \tag{28.5}$$

Cette expression permet de mettre l'équation de Poisson sous la forme

$$\nabla^2\varphi = \frac{en_1}{\varepsilon\varepsilon_0} (e^{e\varphi/(kT)} - 1). \tag{28.6}$$

De cette façon, *si le potentiel du champ électrique dépend des charges électriques dont la répartition est déterminée par le champ qu'elles créent, pour calculer le potentiel il faut résoudre l'équation du champ self-consistant de la forme* (28.6), *puis à l'aide du potentiel ainsi obtenu, calculer d'après la loi de Boltzmann la concentration des particules chargées mobiles (élcetrons).*

Dans l'équation (28.6) le champ extérieur ne figure pas, toutefois la solution en dépend sensiblement. C'est que pour obtenir dans une certaine région de l'espace une solution univoque, il faut connaître les valeurs du potentiel ou de l'intensité du champ électrique à la frontière de cette région, i.e. les *conditions aux limites.* Si dans notre exemple on peut établir à l'aide d'une source extérieure de la f.é.m. la différence de potentiel U entre la gate et le semiconducteur, les conditions aux limites peuvent être prises sous la forme suivante. Dans la partie non perturbée du semiconducteur (i.e. assez loin de la gate) le potentiel est nul et dans sa partie adhérente à la couche d'oxyde il se confond, pratiquement, avec la somme $\varphi_c + U$ (on suppose que la couche d'oxyde est assez mince et on peut y négliger la différence de potentiel).

L'équation du champ self-consistant est non linéaire (la quantité cherchée figure dans l'argument de la fonction exponentielle), sa résolution présente donc certaines difficultés surmontées, généralement, en recourant à des calculatrices électroniques. Il existe toutefois plusieurs cas où la résolution approchée de l'équation est assez simple. L'un d'entre eux est celui où le potentiel φ est petit par rapport à la quantité kT/e. A la température ambiante cette condition est observée si la somme $\varphi_c + U < 25$ mV. Dans ce cas, en utilisant la petitesse de l'argument il est rationnel de développer en série la fonction exponentielle et ne retenir que les deux premiers termes de la série, i.e. écrire

$$e^{e\varphi/(kT)} \simeq 1 + \frac{e\varphi}{kT}.$$

Dans cette approximation l'équation (28.6) devient linéaire:

$$\nabla^2\varphi = \frac{e^2 n_1}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\varphi \tag{28.7}$$

et peut donc être résolue par les méthodes mathématiques connues.

Pour élucider certains traits caractéristiques du phénomène décrit par l'équation (28.7), considérons de plus près le cas où le problème se réduit à un problème unidimensionnel, i.e. lorsque la gate et le semiconducteur possèdent une surface plane infinie. La répartition du potentiel ne dépend que de la seule coordonnée x perpendiculaire au plan de contact. L'équation (28.7) se met alors sous la forme

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e^2 n_1}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\varphi, \tag{28.8}$$

du fait que les dérivées par rapport à y et z s'annulent.

Pour la suite il est commode d'introduire la notation

$$\delta = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 kT/(e^2 n_1)}, \tag{28.9}$$

où le paramètre δ ayant la dimension de la longueur s'appelle *longueur de Debye*. En utilisant la longueur de Debye, écrivons l'équation (28.8) sous la forme

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi}{\delta^2}. \tag{28.10}$$

La solution générale est de la forme

$$\varphi = C_1 e^{-x/\delta} + C_2 e^{x/\delta}, \tag{28.11}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes déterminées à l'aide des conditions aux limites.

A une distance assez grande de la gate ($x \to \infty$), le semiconducteur n'est pas perturbé et le potentiel est nul. Etant donné qu'avec $x \to \infty$, le premier terme de (28.11) tend vers zéro et le deuxième vers l'infini, il faut poser (la coordonnée de contact $x = 0$)

$$C_1 = (U + \varphi_c), \quad C_2 = 0.$$

Ainsi, la solution de l'équation (28.11) qui satisfait aux conditions aux limites se met sous la forme

$$\varphi = (U + \varphi_c)\, e^{-x/\delta}. \tag{28.12}$$

Il est caractéristique que le potentiel décroît exponentiellement à mesure qu'on s'éloigne de la gate, de sorte qu'à une distance égale à la longueur de Debye il devient e $\cong$ 2,7 fois plus petit. La même répartition qualitative se rencontre également dans les cas où le potentiel appliqué n'est pas petit devant kT/e. En effet, si on mesure le potentiel en unités de kT/e, i.e. si on introduit le potentiel sans

dimension $\psi = e\varphi/(kT)$, l'équation du champ self-consistant devient

$$\nabla^2\psi = \frac{e^2 n_1}{kT\varepsilon\varepsilon_0}(e^{\psi} - 1) \quad \text{ou} \quad \nabla^2\psi = \frac{1}{\delta^2}(e^{\psi} - 1), \qquad (28.13)$$

i.e. la longueur de Debye figure de nouveau comme le paramètre déterminant la répartition du potentiel. Bien que maintenant la loi qui régit la variation du potentiel soit différente (elle n'est pas exponentielle), il devient clair des considérations physiques que dans ce cas on observe également l'effet d'écran dû aux charges mobiles, et ceci à la distance de l'ordre de la longueur de Debye.

Au § 22 en discutant des caractéristiques de sonde nous avons fait la réserve que près de la sonde l'épaisseur de la couche de charge volumique doit être petite, pour que les électrons puissent la traverser sans subir de collisions. Cette épaisseur doit donc être de l'ordre de la longueur de Debye, de sorte qu'il est facile de l'apprécier, si on connaît la concentration des particules chargées et la température du gaz (cf. problème 3 au présent chapitre).

Notons que l'expression du courant électronique vers la sonde déduite précédemment peut s'obtenir en recourant à d'autres raisonnements et en utilisant la distribution de Boltzmann. Conformément à la distribution de Boltzmann la concentration des électrons au voisinage immédiat de la sonde vaut

$$n_0 = ne^{e(U-U_0)/(kT)}.$$

Ceux d'entre eux qui se déplacent dans la direction de la sonde tomberont sur elle, de sorte que la densité de courant

$$|i| = ej = \frac{en_0 v_m}{4} = \frac{ev_m n}{4} e^{e(U-U_0)/(kT)}.$$

Cet exemple illustre la liaison étroite qui existe entre les distributions de Maxwell et de Boltzmann.

A titre de conclusion voici quelques remarques sur l'applicabilité de la méthode du champ self-consistant. Bien que l'équation (28.13) puisse être utilisée pour des potentiels beaucoup plus grands que (28.8), il ne faut pas perdre de vue qu'il existe une autre restriction. En utilisant le concept de la densité de charge dans l'équation de Poisson, nous sous-entendons que soit dans les volumes où le potentiel change encore relativement peu il y a beaucoup de particules chargées, soit, si cette condition n'est pas observée, il faut prendre pour la densité de charge sa moyenne dans le temps.

Dans le premier cas, en évaluant le volume par la grandeur δ^3 il faut écrire

$$n\delta^3 \gg 1.$$

Si on y porte la longueur de Debye tirée de (28.9), on obtient que l'équation est applicable avec

$$n \ll (\varepsilon\varepsilon_0\, kT/e^2)^3. \qquad (28.14)$$

Ainsi, à la température ambiante ($T = 300$ K) dans un semiconducteur avec $\varepsilon = 10$, ceci donne $n \ll 10^{15}$ cm^{-3}.

Dans le deuxième cas, lorsque la condition (28.14) est violée, il faut entendre par φ et n les moyennes dans le temps. Dans les champs faibles, d'après (28.5)

$$\rho = en_1 (1 - e^{e\varphi/(kT)}) \simeq -e^2 n_1 \frac{\varphi}{kT}, \qquad (28.15)$$

i.e. la densité de charge est liée linéairement au potentiel ; donc, la moyenne dans le temps de la concentration est déterminée à l'aide de la moyenne dans le temps du potentiel par la même condition (28.15). On peut donc admettre que l'équation (28.8) est vérifiée pour les valeurs moyennes du potentiel. Pour ce qui est des champs forts, puisque lors de la non-observation de la condition (28.14) la moyenne de l'exponentielle ne coïncide pas avec sa valeur calculée pour le potentiel moyen :

$$\langle e^{e\varphi/(kT)} \rangle \neq e^{e\langle\varphi\rangle/(kT)},$$

on ne peut pas utiliser la relation (28.5), de sorte qu'on ne peut pas appliquer l'équation (28.13) pour le calcul du potentiel moyen dans le temps.

Pour les gaz on peut également obtenir des équations et des conclusions apparentées. Une certaine différence est due à ce que dans les gaz sont mobiles tant les charges négatives (électrons) que les charges positives (ions). Toutefois, nous ne nous attarderons pas à l'examen de cette question.

Problèmes du chapitre 4

1. Au niveau de la mer l'air atmosphérique comporte 78 % d'azote et 22 % d'oxygène (en volume). Quel est le pourcentage de ces gaz à l'altitude égale à l'épaisseur efficace de l'atmosphère, si on peut admettre qu'elle est en équilibre à la température $T = 300$ K ?

Solution. D'après (26.6) pour une masse molaire de l'air $\mu_a = 0{,}029$ kg/mole, l'épaisseur efficace de l'atmosphère est

$$H_{eff} = \frac{RT}{\mu_a g} = \frac{8{,}3 \cdot 300 \cdot 10^3}{29 \cdot 9{,}81} \text{ m} = 8{,}75 \cdot 10^3 \text{ m} = 8{,}75 \text{ km}.$$

En vertu de (26.3) la concentration à l'altitude H_{eff}

$$n_{O_2} = n_{O_2}(0)\, e^{-\mu_{O_2} g H_{eff}/(RT)}, \quad n_{N_2} = n_{N_2}(0)\, e^{-\mu_{N_2} g H_{eff}/(RT)}.$$

On en tire le pourcentage de l'oxygène

$$p_{O_2} = 100 \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{100 n_{O_2}(0)}{n_{O_2}(0) + n_{N_2}(0)\, e^{-(\mu_{N_2} - \mu_{O_2}) g H_{eff}/(RT)}} \simeq$$

$$\simeq \frac{100 n_{O_2}(0)}{n_{O_2}(0) + n_{N_2}(0)} \left(1 + \frac{n_{N_2}(0)}{n_{O_2}(0) + n_{N_2}(0)} \frac{(\mu_{N_2} - \mu_{O_2})\, g H_{eff}}{RT}\right) = 20\%,$$

où on a utilisé le fait que

$$\frac{\mu_{O_2}-\mu_{N_2}}{RT}\,gH_{eff}=\frac{\mu_{O_2}-\mu_{N_2}}{\mu_a}\,\frac{\mu_a gH_{eff}}{RT}=\frac{\mu_{O_2}-\mu_{N_2}}{\mu_a}=\frac{4}{29}\ll 1.$$

Le pourcentage de l'azote

$$p_{N_2}=100-p_{O_2}=80\ \%.$$

2. Dans l'expérience de Perrin on utilise les particules de densité $\rho = 2{,}6\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ et de diamètre $2r = 0{,}1\ \mu\mathrm{m}$ en suspension dans l'eau. Quel est le rapport de la concentration des particules au fond et à la distance de 1 mm du fond à la température $T = 300$ K?

Solution. La masse efficace d'une particule

$$m'=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)=8\cdot 10^{-5}\ \mathrm{g}.$$

Le rapport des concentrations est

$$e^{m'gH/(kT)}=e^2\simeq 7{,}5.$$

3. Dans le plasma la concentration des électrons et des ions est $n = 10^{12}\ \mathrm{cm^{-3}}$. La température des ions et des molécules neutres est $T = 300$ K. Evaluer l'ordre de l'épaisseur de la couche de charge volumique au voisinage de la sonde.

Solution. Suivant l'ordre de grandeur, l'épaisseur de la couche de charge volumique est égale à la longueur de Debye. Dans notre cas

$$\delta=\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 kT/(e^2n)}=\sqrt{\varepsilon_0 kT/(e^2n)}\simeq 7\ \mu\mathrm{m}$$

(permittivité diélectrique $\varepsilon = 1$; charge de l'électron $-e = 1{,}6\cdot 10^{-19}$ C; $\varepsilon_0 = 8{,}85\cdot 10^{-12}$ F/m; $k = 1{,}38\cdot 10^{-23}$ J/K).

CHAPITRE 5

DISTRIBUTION DE GIBBS

§ 29. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

Au § 20 nous avons établi qu'en l'absence de champs extérieurs la fonction de distribution f, qui détermine le nombre moyen de particules dN contenues dans le volume de l'espace des impulsions $d\Omega$ et le volume de l'espace ordinaire $d\tau$, est donnée par l'expression (20.3) que nous récrirons pour la commodité des références:

$$dN=f\,d\tau\,d\Omega=\frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\,e^{-p^2/(2m_0kT)}\,d\Omega\,d\tau. \qquad (29.1)$$

Elucidons maintenant comment se présente la fonction de distribution d'équilibre *en présence des champs de forces*. Dans ce cas la répartition des particules dans l'espace est inhomogène et le nombre de particules contenues dans l'élément de volume $d\tau$ est

$$n\,(\mathbf{r})\,d\tau, \qquad (29.2)$$

où $n(\mathbf{r})$ est la concentration. La distribution en impulsions reste maxwellienne, de façon que la probabilité dw pour l'impulsion d'être comprise dans $d\Omega$ est définie d'après (17.1) par la formule

$$dW = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)}\, d\Omega. \qquad (29.3)$$

Le nombre de molécules dN contenues dans le volume $d\tau$ et possédant l'impulsion tirée de $d\Omega$ peut se calculer en multipliant (29.2) par la probabilité de la valeur correspondante de l'impulsion (29.3), i.e.

$$dN = n(\mathbf{r})\, d\tau\, dW = \frac{n(\mathbf{r})}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)}\, d\tau\, d\Omega. \qquad (29.4)$$

Cette expression se distingue de (29.1) seulement par le fait que, maintenant, la concentration n'est pas un nombre constant, mais change d'un point à l'autre. Puisque dans le cas d'équilibre la dépendance de la concentration avec la coordonnée est déterminée par la distribution de Boltzmann (25.13), la relation (29.4) peut se récrire sous la forme

$$dN = n(\mathbf{r}_1)\, e^{\varepsilon_p(\mathbf{r}_1)/(kT)} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon_p(\mathbf{r})/(kT)} e^{-p^2/(2m_0kT)}\, d\tau\, d\Omega, \qquad (29.5)$$

où $n(\mathbf{r}_1)$ est la concentration des molécules en un point $\mathbf{r}_1$ et $\varepsilon_p(\mathbf{r}_1)$ leur énergie potentielle en ce même point.

Une autre forme de relation s'obtient si le facteur qui ne dépend pas des coordonnées courantes $\mathbf{r}$ et de l'impulsion $\mathbf{p}$ est désigné par C_N et si on réunit les facteurs exponentiels:

$$dN = C_N e^{-[\varepsilon_p(\mathbf{r}) + p^2/(2m_0)]/(kT)}\, d\tau\, d\Omega. \qquad (29.6)$$

Le coefficient constant C_N vaut

$$C_N = n(\mathbf{r}_1)\, e^{\varepsilon_p(\mathbf{r}_1)/(kT)} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}.$$

Pour le calculer il faut connaître la concentration des molécules ne serait-ce qu'en un seul point de l'espace. Il existe un autre procédé pour déterminer cette grandeur, qui est souvent plus commode.

Si on connaît le nombre total de particules N appartenant au système envisagé, alors, étant donné que l'intégrale de la fonction de distribution doit être égale, par rapport à toutes les valeurs de l'impulsion et des coordonnées, au nombre total de particules, on obtient l'équation déterminant C_N:

$$N = C_N \int e^{-[\varepsilon_p(\mathbf{r}) + p^2/(2m_0)]/(kT)}\, d\tau\, d\Omega. \qquad (29.7)$$

On lui donne généralement le nom de condition de normalisation.

Ainsi, *en présence des champs de forces extérieurs la fonction de distribution d'équilibre est de la forme* (29.6), *où la constante est déter-*

minée par la condition (29.7). Cette fonction de distribution, qui réunit en soi la loi de distribution de Maxwell dans l'espace des impulsions et la loi de distribution de Boltzmann dans l'espace ordinaire, porte le nom de *fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann.*

§ 30. Distribution de Gibbs en tant que généralisation de la distribution de Maxwell-Boltzmann

Dans ce qui suit nous parlerons de plus en plus souvent des particules dont les coordonnées sont comprises dans l'intervalle $d\tau$ et les composantes de l'impulsion, dans l'intervalle $d\Omega$. Pour abréger les énoncés, et en définitive, pour rendre le texte plus suggestif, il convient d'introduire la notion *d'espace des phases* d'une particule ou espace μ.

Par espace des phases ou espace μ *on entend un espace à six dimensions, où suivant les trois axes on porte les coordonnées de la particule, et suivant les trois autres axes, les composantes de son impulsion.* La position d'un point dans l'espace des phases à six dimensions est déterminée par six coordonnées. Ainsi, lorsqu'on dit que la molécule se trouve en un point de l'espace des phases, cela signifie qu'on connaît ses coordonnées spatiales et les composantes de son impulsion. Un élément de volume de l'espace des phases noté par la suite $d\gamma$ est donné par le produit des différentielles des six coordonnées, i.e.

$$d\gamma = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z = d\tau\, d\Omega. \tag{30.1}$$

Il découle de ce qui précède que lorsqu'une particule se trouve dans une région de l'espace ordinaire $d\tau$ et son impulsion tombe dans le domaine de l'espace des impulsions $d\Omega$, on peut l'exprimer sommairement en disant qu'elle se trouve dans la région $d\gamma$ de l'espace des phases.

Du point de vue de la notion qui vient d'être introduite la distribution de Maxwell-Boltzmann obtenue au paragraphe précédent donne le nombre moyen de molécules se trouvant dans un élément de l'espace des phases $d\gamma$, et les formules (29.6) et (29.7) peuvent être récrites sous la forme

$$dN = C_N e^{-[\varepsilon_p(r)+p^2/(2m_0)]/(kT)}\, d\gamma,$$

$$N = C_N \int e^{-[\varepsilon_p(r)+p^2/(2m_0)]/(kT)}\, d\gamma. \tag{30.2}$$

Au lieu de s'intéresser au nombre moyen de particules se trouvant dans $d\gamma$, on se demande parfois quelle est la probabilité pour l'une d'entre elles de se trouver dans les limites de ce volume. La probabilité correspondante dW vaut

$$dW = dN/N = f\, d\gamma/N.$$

Cette expression montre que cette probabilité est proportionnelle à l'élément de volume de phase $d\gamma$, i.e. la grandeur $w = f/N$ a le sens de la densité de probabilité. Si on y porte la valeur de la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann et introduit la notation $C_w = C_N/N$, il vient

$$dW = w(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\gamma = \frac{f}{N}\, d\gamma = C_w e^{-[\varepsilon_p(\mathbf{r}) + p^2/(2m_0)]/(kT)}\, d\gamma,$$

ou, en tenant compte que $\varepsilon = \varepsilon_p(\mathbf{r}) + p^2/(2m_0)$ est l'énergie totale de la molécule,

$$dW = w(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\gamma = C_w e^{-\varepsilon/(kT)}\, d\gamma. \tag{30.3}$$

Le facteur constant C_w est déterminé par la condition de normalisation de la densité de probabilité

$$\int dW = C_w \int e^{-\varepsilon/(kT)}\, d\gamma = 1. \tag{30.4}$$

Ainsi, *la densité de probabilité de Maxwell-Boltzmann est donnée par la relation* (30.3), *où la constante* C_w *se calcule d'après la condition de normalisation* (30.4).

Considérons maintenant la probabilité $dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ pour que la molécule *1* tombe dans l'élément de volume de l'espace des phases $d\gamma_1$ et la molécule *2* dans l'élément $d\gamma_2$. Si l'interaction entre elles est négligeable, les événements sont indépendants, et alors

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\, dW(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) =$$
$$= C_w e^{-\varepsilon_1/(kT)}\, d\gamma_1 \cdot C_w e^{-\varepsilon_2/(kT)}\, d\gamma_2 = C_w^2 e^{-(\varepsilon_1+\varepsilon_2)/(kT)}\, d\gamma_1\, d\gamma_2.$$

On peut aller encore plus loin et calculer la probabilité pour toutes les N molécules constituant le gaz. En effet, soit à un certain moment le gaz se trouve dans un état tel que la première molécule tombe dans l'élément du volume des phases $d\gamma_1$, la deuxième dans l'élément $d\gamma_2$, la troisième dans $d\gamma_3$, etc., jusqu'à la dernière molécule N qui se trouve dans l'élément $d\gamma_N$. Quelle est la probabilité d'un tel état pour un gaz parfait?

En admettant toujours que dans un gaz parfait le mouvement de toutes les molécules est indépendant (gaz suffisamment raréfié), on établit sans peine que la probabilité totale

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \ldots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) =$$
$$= C_w^N e^{-(\varepsilon_1+\varepsilon_2+\ldots+\varepsilon_N)/(kT)}\, d\gamma_1\, d\gamma_2 \ldots d\gamma_N.$$

La somme des énergies de toutes les molécules est l'énergie totale du gaz, i.e.

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_N = \mathscr{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \ldots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N).$$

Dans ce qui suit nous écrirons simplement $\mathscr{E}$, sans écrire tous les arguments de cette fonction, mais en entendant toujours que l'énergie totale est fonction des coordonnées et des impulsions de toutes les N molécules qui font partie du système envisagé.

Il est commode également de généraliser la notion de l'espace des phases et de considérer non pas l'espace μ, mais l'*espace des phases total* du système tout entier (espace Γ). *Par espace des phases du système composé de N particules on entend l'espace à $6N$ dimensions suivant les axes duquel on porte $3N$ coordonnées et $3N$ projections des impulsions de toutes les particules constituant le système. Un point de l'espace des phases détermine les coordonnées et les impulsions de toutes les particules et, de ce fait, détermine complètement l'état du système.* Un élément de volume de l'espace des phases total noté $d\Gamma$ est égal à

$$d\Gamma = dx_1\, dy_1\, dz_1\, dp_{x1}\, dp_{y1}\, dp_{z1} \ldots dx_N\, dy_N\, dz_N\, dp_{xN}\, dp_{yN}\, dp_{zN} =$$
$$= d\tau_1\, d\Omega_1\, d\tau_2\, d\Omega_2 \ldots d\tau_N\, d\Omega_N = d\gamma_1\, d\gamma_2 \ldots d\gamma_N.$$

Introduisons une nouvelle notation pour le facteur constant C_w^N:

$$C_w^N = e^{F/(kT)},$$

autrement dit déterminons la grandeur F par la relation

$$F = kT \ln (C_w^N).$$

Maintenant, la probabilité totale peut s'écrire sous la forme suivante qui porte le nom de *distribution de Gibbs*:

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \ldots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) = e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma. \qquad (30.5)$$

Il convient de souligner qu'à la différence de la distribution de Maxwell-Boltzmann qui traduit la probabilité de l'état donné pour une molécule de gaz parfait, la distribution de Gibbs détermine la probabilité de l'état du gaz dans son ensemble, i.e. de toutes ses N molécules.

La formule (30.5), bien simple à première vue, est si riche de contenu et si profonde, qu'il est légitime de la nommer relation centrale de toute la physique statistique des états d'équilibre. C'est que bien que cette formule ait été obtenue pour un gaz parfait, en fait, comme l'a montré Gibbs, elle est valable pour n'importe quel système.

En établissant la théorie de chaque branche de la physique, il est ordinairement commode de retenir comme base quelques propositions principales peu nombreuses pour expliquer tous les phénomènes relatifs à cette branche. Les propositions principales sont justifiées soit par vérification expérimentale directe, soit indirectement, lorsque toutes les conclusions, obtenues sur leur base, correspondent aux données de l'expérience. Ainsi, en mécanique le rôle des propositions principales est tenu par les lois de Newton. En électrodynamique, ce sont les équations portant le nom de Maxwell. D'une façon ana-

logue, pour la physique statistique des états d'équilibre on peut adopter la distribution de Gibbs en guise de proposition fondamentale, et alors toutes les propriétés des systèmes se trouvant en équilibre se déduisent en justifiant cette distribution.

La distribution de Gibbs déterminant la probabilité pour qu'un système d'équilibre se trouve à l'un des états appartenant à l'élément de volume $d\Gamma$ *de l'espace des phases du système est donnée par la formule* (30.5), *où* $\mathcal{E}$ *est l'énergie du système à l'état appartenant à* $d\Gamma$ *donnée en fonction des coordonnées et des impulsions de toutes les particules constituant le système,* T *la température,* F *certaine grandeur nommée énergie libre et définie par la condition de normalisation* (30.6) :

$$\int dW = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma = e^{F/(kT)} \int e^{-\mathcal{E}/(kT)}\, d\Gamma = 1 \qquad (30.6)$$

ou

$$F = -kT \ln Z, \qquad (30.7)$$

où

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)}\, d\Gamma \qquad (30.8)$$

est la grandeur appelée *intégrale des états.*

§ 31. Exemple d'un gaz parfait monoatomique

Comme premier exemple d'application de la distribution de Gibbs examinons encore un gaz parfait monoatomique. Bien que dans ce cas le résultat soit déjà connu, notre but est de montrer comment la distribution de Gibbs est appliquée à un problème concret ; nous ne prendrons donc pas en considération tous les résultats précédents, mais utiliserons seulement la distribution de Gibbs et les renseignements sur la structure du système envisagé.

Si les N molécules d'un gaz parfait sont enfermées dans un récipient d'où elles ne peuvent pas s'échapper, on peut admettre qu'elles se trouvent dans le champ de forces extérieures, dont l'énergie potentielle forme un puits de profondeur infinie. En effet, l'énergie potentielle d'une molécule à l'intérieur du récipient est constante et on peut admettre qu'elle est nulle ; d'autre part, pour extraire la molécule, il faut appliquer un travail infiniment grand, de sorte que hors du récipient l'énergie potentielle est pratiquement infinie.

A la température donnée T la probabilité de l'un des états du gaz décrits par les points de l'élément du volume de phase $d\Gamma$ est déterminée par la distribution de Gibbs (30.5). Appliquer cette formule au gaz parfait signifie indiquer la valeur de $\mathcal{E}$ et de F pour ce cas concret.

Dans un gaz parfait, les molécules ne sont pas en interaction mutuelle ; l'énergie totale $\mathcal{E}$ est donc égale à la somme des énergies

des molécules isolées:

$$\mathscr{E} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i. \tag{31.1}$$

L'énergie d'une molécule est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle, i.e.

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_0} + \varepsilon_{pi}, \tag{31.2}$$

où l'énergie potentielle ε_{pi} est une fonction des coordonnées de l'i-ème molécule, telle qu'elle soit nulle à l'intérieur du récipient et infinie hors de ce dernier. Ainsi

$$\mathscr{E} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m_0} + \varepsilon_{pi}(\mathbf{r}) \right]. \tag{31.3}$$

Il reste à trouver la valeur de l'énergie libre F et alors seront connues toutes les grandeurs déterminant la distribution de Gibbs pour le problème concret donné. Puisque l'énergie libre s'exprime simplement à l'aide de l'intégrale des états Z, tout se ramène au calcul de cette dernière. Dans ce problème de la physique statistique, ainsi que dans tous les autres, c'est ce qui présente justement la plus grande difficulté.

D'après la définition de l'intégrale des états (30.8) on peut écrire en utilisant la propriété du gaz parfait traduite par la formule (31.1):

$$Z = \int e^{-\mathscr{E}/(kT)}\, d\Gamma = \underbrace{\int \dots \int}_{N} e^{-\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i/(kT)}\, d\gamma_1 \dots d\gamma_N. \tag{31.4}$$

L'intégrale à $6N$ dimensions de (31.4) se présente sous forme du produit de N intégrales à six dimensions:

$$Z = \int e^{-\varepsilon_1/(kT)}\, d\gamma_1 \int e^{-\varepsilon_2/(kT)}\, d\gamma_2 \dots \int e^{-\varepsilon_N/(kT)}\, d\gamma_N, \tag{31.5}$$

ce qui permet, justement, de mener le calcul à sa fin. En effet, toutes les intégrales de (31.5) sont identiques et ne se distinguent que par la notation des variables d'intégration, ce qui n'intervient naturellement pas dans leur valeur. Ainsi,

$$Z = \left[\int e^{-\varepsilon_1/(kT)}\, d\gamma_1 \right]^N. \tag{31.6}$$

Désignons l'intégrale entre crochets par z et calculons-la:

$$z = \int e^{-\varepsilon_1/(kT)}\, d\gamma_1 = \int e^{-[p_1^2/(2m_0)+\varepsilon_{p1}]/(kT)}\, d\tau_1\, d\Omega_1.$$

En la mettant sous la forme

$$z = \int e^{-p_1^2/(2m_0kT)}\, d\Omega_1 \int e^{-\varepsilon_{p1}/(kT)}\, d\tau_1, \qquad (31.7)$$

ramenons le problème au calcul de deux intégrales à trois dimensions. La première intégrale a été déjà calculée en étudiant la distribution de Maxwell; elle vaut $(2\pi\, m_0kT)^{3/2}$. Cette expression se déduit de la condition de normalisation pour la distribution de Maxwell prise sous forme de la dernière équation de (17.1).

Le calcul de la deuxième intégrale est encore plus simple. Puisque hors du récipient $\varepsilon_{p_1} = \infty$, l'expression figurant sous le signe d'intégration est nulle. A l'intérieur, $\varepsilon_{p1} = 0$, de sorte que l'expression intégrée est égale à l'unité. Il reste ainsi l'intégrale par rapport à $d\tau_1$ prise sur le volume du récipient, i.e.

$$\int d\tau_1 = V,$$

où V est le volume du récipient contenant le gaz.

Ainsi,

$$Z = z^N = V^N (2\pi m_0 kT)^{(3/2)N} \qquad (31.8)$$

et donc

$$F = -kT \ln Z = -kTN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln (2\pi m_0 k) \right]. \qquad (31.9)$$

Portons notre attention sur le fait que, comme le montre bien la formule (31.9), l'énergie libre F est fonction des variables telles que le volume occupé par le système et sa température; mais si on envisage sa dépendance avec les coordonnées et les impulsions des molécules isolées, cette même énergie doit être considérée comme une constante.

Ainsi, *dans la distribution de Gibbs pour un gaz parfait monoatomique l'énergie est définie par la formule* (31.3) *et l'énergie libre, par la formule* (31.9). En connaissant la distribution de Gibbs, i.e. la probabilité des différents états du système, on peut calculer la valeur moyenne de toute grandeur physique de ce système. Dans le chapitre suivant nous montrons que le recours direct à l'énergie libre F du système rend le calcul de la plupart de ces grandeurs relativement simple.

Pour mieux comprendre le sens de la distribution de Gibbs, considérons l'exemple numérique suivant. Supposons qu'un gaz monoatomique, l'hélium par exemple, dont le nombre de molécules est 10^{20}, occupe à la température de 27 °C le volume V égal à 1 l. Nous pouvons admettre alors que le gaz est parfait. Quelle est la probabilité de l'état dans lequel toutes les N molécules se concentrent dans la région du récipient égale à 0,1 de tout le volume, les vitesses des molécules ayant presque la même valeur comprise dans l'intervalle

de 300 à 301 m/s? La réponse est donnée par la formule (30.5), où

$$d\Gamma = d\tau_1\, d\Omega_1\, d\tau_2\, d\Omega_2 \ldots d\tau_N\, d\Omega_N,$$

avec

$$d\tau_1 = d\tau_2 = \ldots = d\tau_N = 0{,}1V_1$$

et

$$d\Omega_1 = d\Omega_2 = \ldots = d\Omega_N = 4\pi p^2\, dp = 4\pi v^2\, dv m_0^3,$$

où $v = 300$ m/s (ou 301 m/s), $dv = 1$ m/s, $m_0 = 4{,}68 \cdot 10^{-27}$ kg, de sorte que $d\Omega = 1{,}17 \cdot 10^{-73}$ kg$^3 \cdot$ m$^3 \cdot$ s^{-3}.

L'énergie de cet état

$$\mathscr{E} = \sum_{i=1}^{N} p_i^2/(2m_0) = Np^2/(2m_0) = 2{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ J}.$$

L'énergie libre se calcule d'après la formule (31.9). Dans notre cas il est plus commode de la mettre sous la forme

$$F = \ln \left[\frac{1}{V} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^{NkT},$$

alors le facteur exponentiel dans la formule de Gibbs donne

$$e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} = \frac{1}{V^N} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{(3/2)N}} e^{-\mathscr{E}/(kT)}.$$

Par analogie avec le facteur V, le facteur

$$(2\pi m_0 kT)^{3/2}$$

peut être considéré comme volume efficace dans l'espace des impulsions, accessible aux molécules à la température T. Dans le problème considéré sa valeur numérique est $4{,}27 \cdot 10^{-32}$ kg$^3 \cdot$ m$^3 \cdot$ s^{-3}.

On obtient finalement

$$dW = e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma = \left(\frac{0{,}1V}{V} \right)^N \left[\frac{4\pi v^2\, dv m_0^3}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^N e^{-\mathscr{E}/(kT)}.$$

Le facteur $(0{,}1\ V/V)^N = 10^{-N}$ correspond à la probabilité pour toutes les molécules d'être concentrées dans le volume égal à $0{,}1\ V$. Comme nous l'avons déjà montré au § 13 cette probabilité est très petite. Le deuxième cofacteur

$$\left[\frac{4\pi v^2\, dv m_0^3}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^N e^{-\mathscr{E}/(kT)}$$

détermine la probabilité pour que les vitesses de toutes les molécules se trouvent dans l'intervalle considéré. Il est également très petit. Les résultats obtenus montrent que la probabilité de l'état choisi est négligeable. Ceci s'explique par ce que le nombre total d'états du système comprenant 10^{20} molécules est extrêmement grand (on suppose que le volume de phase qui revient à une particule est le même pour tous les états).

§ 32. Distribution de Maxwell-Boltzmann

Si on admet que la distribution de Gibbs est le postulat fondamental de la physique statistique des états d'équilibre, il est facile d'obtenir avec son aide la distribution de Maxwell pour les impulsions et la distribution de Boltzmann pour les coordonnées. Alors, les raisonnements assez longs et pas tout à fait justifiés qui ont abouti à la distribution de Maxwell-Boltzmann aux chapitres 3 et 4 deviennent inutiles.

Prenons pour système une molécule unique d'un gaz parfait. Dans ce cas l'espace des phases du « système » coïncide avec l'espace des phases d'une particule, de sorte que $d\Gamma = d\gamma$. D'après la formule de Gibbs, on obtient pour la probabilité de l'état considéré du système composé d'une seule molécule

$$dW = e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\gamma, \tag{32.1}$$

où $\mathscr{E} = p^2/(2m_0) + \varepsilon_p(r)$ est l'énergie de la molécule.

L'expression (32.1) peut être mise sous une forme qui rend évidente sa coïncidence avec la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$dW = C_w e^{-p^2/(2m_0kT)} e^{-\varepsilon_p(r)/(kT)}\, d\tau\, d\Omega,$$

où la constante de normalisation $C_w = e^{F/(kT)}$ est déterminée par l'égalité

$$C_w = \left[\int e^{-p^2/(2m_0kT)}\, d\Omega \cdot \int e^{-\varepsilon_p(r)/(kT)}\, d\tau\right]^{-1} =$$

$$= (2\pi m_0 kT)^{3/2}\left[\int e^{-\varepsilon_p/(kT)}\, d\tau\right]^{-1}.$$

Pour réaliser le calcul définitif de C_w il faut que soit donnée l'énergie potentielle de la molécule. Ainsi, lorsque la molécule se trouve dans une boîte et il n'existe pas d'autres forces extérieures que celles qui agissent de la part des parois, il vient

$$\int e^{-\varepsilon_p/(kT)}\, d\tau = V,$$

où V est le volume de la boîte, et

$$C_w = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\,\frac{1}{V}$$

Lorsqu'on envisage une colonne de gaz ayant une base d'aire S et placée dans le champ gravifique de la Terre $\varepsilon_p = m_0 gz$, on a

$$\int e^{-\varepsilon_p/(kT)}\, d\tau = \int dx \int dy \int dz\, e^{-mgz/(kT)} = S\frac{kT}{m_0 g} = SH_{eff}$$

et

$$C_w = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}\,\frac{1}{SH_{eff}}.$$

Il se peut que l'exemple mentionné ne suffit pas pour convaincre que le choix de la distribution de Gibbs comme base pour édifier la physique statistique des états d'équilibre soit raisonnable, du fait qu'ici on n'a fait qu'inverser tous les calculs précédents utilisés pour la justifier. Toutefois, dans ce qui suit, et notamment dans la statistique quantique, l'une des formes de la distribution de Gibbs sera utilisée pour obtenir de nouveaux résultats.

Supposons que nous nous intéressons aux particules d'énergies si grandes que leur vitesse est proche de celle de la lumière c. Naturellement, pour déterminer les caractéristiques statistiques de telles particules, la distribution de Maxwell qui ne tient pas compte des effets de la relativité est inapplicable. Mais si on tient compte des effets relativistes, quelle est alors la distribution des particules par rapport aux impulsions? La réponse s'obtient aisément si on recourt à la distribution de Gibbs.

En retenant cette fois encore comme système une seule particule, on trouve

$$dw = C_w e^{-\varepsilon/(kT)}\, d\Omega\, d\tau.$$

Si la particule se trouve dans un puits de potentiel, en dehors de lui l'énergie de la particule est infinie, et à l'intérieur elle est définie par la formule connue d'Einstein $\varepsilon = mc^2$, où $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ est la masse de la particule, qui dépend de la vitesse, m_0 la masse au repos.

Dans la théorie de la relativité l'impulsion est égale à

$$p = mv = m_0 v/\sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

En exprimant dans cette équation la vitesse en fonction de l'impulsion, on obtient

$$v^2 = \frac{p^2}{m_0^2 + p^2/c^2}.$$

Si maintenant on porte ceci dans l'expression de l'énergie, on obtient cette dernière comme fonction de l'impulsion:

$$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - p^2/[c^2\,(m_0^2 + p^2/c^2)]}} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}.$$

De cette façon, à l'intérieur du puits la probabilité cherchée est égale à

$$dW = C_w e^{-m_0 c^2 \sqrt{1 + p^2/(m_0^2 c^2)}/(kT)}\, d\Omega\, d\tau$$

et elle est nulle à l'extérieur. La constante C_w est définie par l'expression

$$C_w = \frac{1}{V}\left[\int_0^\infty e^{-m_0 c^2 \sqrt{1 + p^2/(m_0^2 c^2)}/(kT)} 4\pi p^2\, dp\right]^{-1}$$

ou

$$C_w = \frac{1}{V}\,\frac{1}{4\pi m_0^3 c^3}\left[\int_0^\infty e^{-[m_0 c^2/(kT)]\sqrt{1+y^2}} y^2\, dy\right]^{-1},$$

où l'on a noté $y = p^2/(m_0^2 c^2)$. L'intégrale

$$f = \int_0^\infty e^{-[m_0 c^2/(kT)]\sqrt{1+y^2}} y^2\, dy$$

ne peut se calculer en fonctions élémentaires, mais elle dépend du paramètre unique $\zeta = kT/(m_0c^2)$ et la courbe de la figure 5.1 traduit la relation correspondante obtenue par intégration numérique.

Dans les cas qui se présentent couramment, la valeur du paramètre est petite ($\zeta \ll 1$), l'exponentielle décroît rapidement même pour de petites valeurs de y et c'est pourquoi en admettant dans l'exposant

$$\sqrt{1+y^2} \approx 1 + y^2/2,$$

on trouve

$$f \simeq e^{-m_0c^2/(kT)} \int_0^\infty e^{-[m_0c^2/(2kT)]y^2} y^2\, dy =$$

$$= \sqrt{2\pi}\, e^{-m_0c^2/(kT)} \left(\frac{kT}{m_0c^2}\right)^{3/2} =$$

$$= \sqrt{2\pi}\, e^{-1/\zeta} \zeta^{3/2}.$$

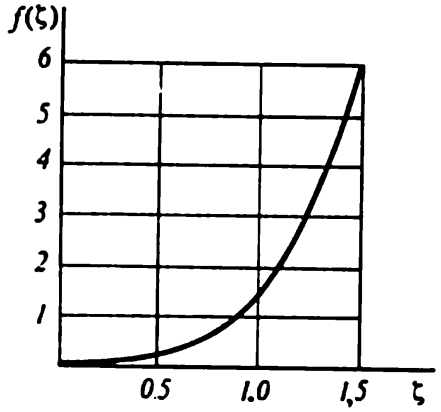


Fig. 5.1

Avec de grandes valeurs du paramètre ($\zeta \gg 1$), l'exponentielle ne diminue sensiblement que pour les valeurs de $y \gg 1$; donc

$$f \simeq \int_0^\infty e^{-[m_0c^2/(kT)]y^2} y^2\, dy = 2\left(\frac{kT}{m_0c^2}\right)^3 = 2\zeta^3.$$

Ainsi, il découle de ce qui précède que *la distribution de Gibbs conduit directement à la distribution de Maxwell-Boltzmann et en l'appliquant on peut obtenir d'une façon simple d'autres distributions*, par exemple celles qui tiennent compte des effets relativistes.

§ 33. Equipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté

Dans les applications il importe souvent de connaître l'énergie moyenne du système ou de ses molécules constitutives isolées. Il s'avère que pour la valeur moyenne de l'énergie cinétique il existe une expression simple et commode que nous allons examiner.

Jusqu'à présent nous avons envisagé les molécules comme des points matériels pour lesquels l'énergie cinétique

$$\varepsilon_c = p^2/(2m_0) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m_0).$$

Au chapitre 3 nous avons trouvé à l'aide de la distribution de Maxwell (cf. (17.2)) que $\langle p_x^2 \rangle = m_0kT$, de façon que pour la valeur moyenne de l'énergie cinétique correspondant au mouvement le long de l'axe des x nous obtenons

$$\langle \varepsilon_{cx} \rangle = \langle p_x^2 \rangle/(2m_0) = kT/2. \qquad (33.1)$$

Exactement les mêmes égalités ont lieu pour l'énergie cinétique du déplacement le long des axes des y et des z:

$$\langle \varepsilon_{cy} \rangle = \langle \varepsilon_{cz} \rangle = kT/2. \tag{33.2}$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique totale est égale à

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \langle \varepsilon_{cx} \rangle + \langle \varepsilon_{cy} \rangle + \langle \varepsilon_{cz} \rangle = {}^3/_2 kT. \tag{33.3}$$

Les formules (33.1) et (33.2) peuvent être interprétées de façon qu'à chaque degré de liberté d'une particule correspond la même énergie cinétique moyenne égale à $kT/2$. La valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un point matériel à trois degrés de liberté est égale à ${}^3/_2 kT$. Ce résultat est un cas particulier de la règle générale, d'après laquelle *à chaque degré de liberté de tout système classique en équilibre correspond une énergie cinétique moyenne égale à $kT/2$.*

Ainsi, si on envisage un gaz composé de molécules polyatomiques, ces dernières doivent être considérées non pas comme des points matériels, mais plutôt comme des corps solides possédant des dimensions petites mais finies. Un solide possède six degrés de liberté. En effet, la position de son centre des masses est donnée par trois coordonnées, ce qui correspond aux trois degrés de liberté de la translation, et sa position dans la rotation autour du centre des masses est déterminée par trois autres coordonnées définies généralement par les angles d'Euler. Les coordonnées angulaires déterminent trois degrés de liberté rotatives complémentaires. De la sorte, l'énergie cinétique moyenne de la translation des molécules du gaz est égale à N $({}^3/_2)$ kT, et cette même énergie correspond à leur rotation, de façon que l'énergie cinétique moyenne totale vaut

$$\langle \varepsilon_c \rangle = 6N\ (kT/2) = 3N\ kT.$$

La démonstration intégrale du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté est assez lourde et c'est pourquoi nous l'avons rapportée à l'annexe 3.

Dans le cas général le résultat obtenu pour l'énergie cinétique n'a pas lieu pour l'énergie potentielle. Toutefois, pour l'énergie potentielle élastique qui est une fonction quadratique des coordonnées la moyenne est aussi égale à $kT/2$ par chaque degré de liberté correspondant à une coordonnée déterminée. Ainsi, dans le cas du mouvement unidimensionnel le long de l'axe des x, l'énergie potentielle élastique

$$\varepsilon_p = \varkappa x^2/2,$$

où $\varkappa$ est la *rigidité*, et la valeur moyenne de l'énergie potentielle est

$$\langle \varepsilon_p \rangle = \varkappa\ \langle x^2 \rangle/2 = kT/2. \tag{33.4}$$

Pour le cas tridimensionnel on peut avoir

$$U = \frac{\varkappa_1 x^2}{2} + \frac{\varkappa_2 y^2}{2} + \frac{\varkappa_3 z^2}{2},$$

$$\langle U \rangle = 3kT/2.$$

Avec le théorème de l'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté la physique statistique classique a enregistré un grand succès, mais sa confrontation avec l'expérience a montré que son application est limitée. En effet, il a permis de donner une explication bien simple de la différence des capacités calorifiques des gaz parfaits monoatomiques, diatomiques et polyatomiques. L'énergie interne d'un gaz parfait étant la valeur moyenne de l'énergie cinétique de ses molécules, d'après le théorème de l'équipartition

$$U = N\,(i/2)\,kT, \tag{33.5}$$

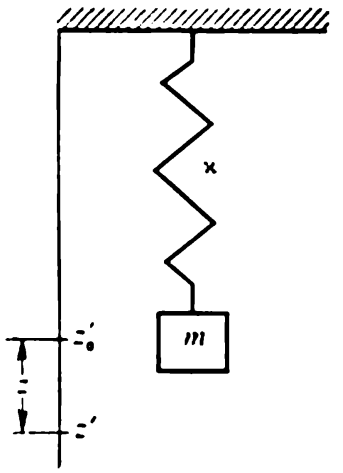
où i est le nombre de degrés de liberté de la molécule. Au gaz monoatomique il convient d'affecter trois degrés de liberté par atome, du fait que la position d'un atome est déterminée par trois coordonnées. La position d'une molécule diatomique dans l'espace peut être donnée en indiquant la position de son centre des masses (trois degrés de liberté) et deux angles déterminant la direction de son axe dans l'espace (encore deux degrés de liberté). Ainsi, pour une molécule diatomique i vaut cinq. Enfin, une molécule polyatomique, si on l'envisage comme un petit corps solide, possède six degrés de liberté, dont trois correspondent à la translation, et trois à la rotation. Par rapport à une molécule diatomique on peut envisager un degré de liberté complémentaire comme correspondant à l'angle de rotation autour de l'axe dont la direction est donnée par deux autres coordonnées.

Dans toute une série de cas la relation (33.5) s'accorde bien avec l'expérience, ce qui semble justifier la théorie. En examinant la question de plus près, on découvre toutefois que si le théorème de l'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté était valable sans aucune réserve, il ne pourrait pas coïncider avec l'expérience. Pour s'en rendre compte il suffit, par exemple, de se rappeler que les atomes se composent d'un noyau et des électrons qui gravitent autour de ce dernier. Si on prend en considération les degrés de liberté relatifs aux électrons séparés, l'énergie cinétique moyenne de l'atome devrait être sensiblement plus grande.

§ 34. Fluctuations dans les appareils de mesure

Pour illustrer la généralité de la distribution de Gibbs montrons comment elle permet d'obtenir une solution bien simple de la question de grand intérêt pratique des fluctuations des lectures des appa-

reils de mesure. Examinons d'abord le système mécanique le plus simple représenté sur la figure 5.2. Ce système formé par une masse m fixée à un ressort de rigidité $\varkappa$ constitue le modèle de nombreux appareils de mesure. Ainsi, un galvanomètre comporte une aiguille (masse) et un ressort en spirale qui assure le retour de l'aiguille en position d'équilibre. Dans une balance d'analyse, la masse du système mobile est ramenée à l'état d'équilibre par la force de pesanteur dont le moment est proportionnel à l'angle caractérisant l'écart de la position d'équilibre, i.e. dans ce sens le moment de la pesanteur est analogue à la force élastique du ressort. Il existe encore un bon nombre d'autres exemples.



Fix. 5 2

L'équation du mouvement d'une balance à ressort représentée sur la figure 5.2 est de la forme

$$m\ddot{z}' = -\varkappa z' - \eta\dot{z}' + F + mg \qquad (34.1)$$

(ici z' est la coordonnée de la masse m, $-\varkappa z'$ la force élastique du ressort, $-\eta\dot{z}'$ la force de frottement qui apparaît lors du déplacement de la masse dans le milieu ambiant, F la force extérieure mesurée, mg la pesanteur appliquée à la masse). Si le système est au repos, on a $\dot{z}' = \ddot{z}' = 0$ et l'équation (34.1) entraîne

$$z'_0 = (mg + F)/\varkappa'.$$

La coordonnée z'_0 correspond à l'équilibre de la masse sous l'action des forces appliquées.

Pour la suite il est commode d'introduire la coordonnée $z = z' - z'_0$, caractéristique de l'écart de la position d'équilibre. Alors, l'équation du mouvement devient

$$m\ddot{z} + \eta\dot{z} + \varkappa z = 0. \qquad (34.2)$$

Pour la question envisagée des fluctuations, i.e. des oscillations thermiques désordonnées de l'indicateur d'une balance à ressort m, c'est le terme $\eta\dot{z}$ de l'équation (34.2) qui a une importance primordiale. Ce terme décrit l'interaction de l'indicateur de l'écart avec le milieu ambiant, qui dans les traits généraux consiste en ce que les molécules du milieu en équilibre thermique, à une certaine température T, bombardent incessamment l'indicateur. En moyenne, toutes les directions des impacts sont équiprobables; donc, la lecture moyenne de la balance est nulle: $\langle z \rangle = 0$. Si l'indicateur commence à se déplacer, les impacts de rencontre deviennente plus nombreux et la masse subit une contre-action à son mouvement décrite par le

terme donnant la force de frottement $-\eta\dot{z}$. Lorsque la balance est en équilibre, les impacts ne sont compensés qu'en moyenne. Comme à un certain instant le résultat du bombardement de la balance par les molécules du milieu d'un côté peut devenir plus grand que du côté opposé, et à l'instant suivant peut se produire l'inverse, une observation attentive doit découvrir un mouvement désordonné ininterrompu de l'indicateur, de sorte que ce n'est qu'en moyenne que sa coordonnée z est nulle. La valeur des déviations, i.e. la valeur des fluctuations, est caractérisée, d'après l'usage, par la déviation quadratique moyenne par rapport à la position d'équilibre $\langle z^2 \rangle$.

Du point de vue de la statistique, le problème de la balance est analogue à celui d'une grande molécule de masse m se trouvant dans le champ d'une force élastique d'énergie potentielle $\varkappa z^2/2$ égale à l'énergie potentielle du ressort comprimé. Le contact avec le milieu fait qu'à la température T la balance se trouve à l'état d'équilibre thermique. Son état peut être défini par la position de l'indicateur (coordonnée z) et son impulsion ($m\dot{z}$). D'après Gibbs, la probabilité pour que l'indicateur se trouve dans l'intervalle dz et possède l'impulsion comprise dans l'intervalle $d(m\dot{z})$ est donnée par l'expression

$$dW = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, dz\, d(m\dot{z}),$$

où $\mathcal{E} = m\dot{z}^2/2 + \varkappa z^2/2$ est l'énergie de l'indicateur égale à la somme des énergies cinétique et potentielle.

La valeur des fluctuations est définie par l'expression générale

$$\langle z^2 \rangle = \int z^2 e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

mais dans le cas considéré il est plus facile de la calculer en appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté. En effet, pour l'énergie potentielle on observe les conditions mentionnées au paragraphe précédent et donc

$$\frac{\langle \varkappa z^2 \rangle}{2} = \frac{\varkappa}{2} \langle z^2 \rangle = \frac{kT}{2}, \quad \text{i.e.} \quad \langle z^2 \rangle = kT/\varkappa. \tag{34.3}$$

Les estimations numériques montrent (cf. problème 1 du présent chapitre) que dans des systèmes mécaniques réellement réalisables les fluctuations sont très faibles, de sorte qu'elles n'interviennent dans la précision des mesures que dans des cas exceptionnels.

Il en est tout autrement dans les circuits de mesure électriques, où la sensibilité des dispositifs de réception et d'amplification est souvent limitée par les fluctuations thermiques. Supposons qu'à l'entrée d'un amplificateur à grand facteur d'amplification est placé un circuit oscillant monté suivant la figure 5.3. A partir des armatures du condensateur du circuit oscillant on applique au premier

étage de l'amplificateur la tension U liée à la charge Q par la relation

$$Q = CU, \tag{34.4}$$

où C est la capacité du condensateur. Si le facteur d'amplification est assez grand et la tension de sortie est appliquée à un oscillographe, on observera sur l'écran des oscillations désordonnées qui représentent les fluctuations thermiques de la tension sur le condensateur.

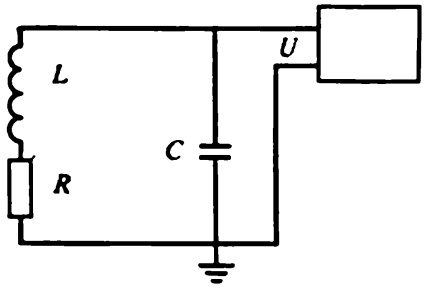


Fig. 5.3

L'équation qui décrit le comportement du circuit oscillant est de la forme

$$IR + U = -L\frac{dI}{dt} \tag{34.5}$$

et signifie que la somme de la tension sur le condensateur et de la chute de tension sur la résistance R est égale à la f.é.m. de self-induction de la bobine d'inductance L agissant dans le circuit. En retenant que le courant I dans le circuit est lié à la charge du condensateur par la relation

$$\frac{dQ}{dt} = I, \tag{34.6}$$

on peut récrire l'équation (34.5) sous la forme

$$L\frac{d^2Q}{dt^2} + R\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = 0, \tag{34.7}$$

où l'on tient compte de la relation (34.4).

L'analogie de cette équation avec (34.2) se jette aux yeux. Elle a un sens profond. Le terme contenant la résistance R joue le même rôle que le terme correspondant contenant le coefficient de friction dans (34.2), i.e. c'est lui précisément qui conditionne l'interaction des oscillations électriques dans le circuit avec l'agitation thermique des atomes du réseau cristallin du matériau dont est faite la résistance. Les atomes du réseau forment un thermostat, et leurs collisions avec les électrons mettent ces derniers en état de mouvement désordonné. Si un plus grand nombre d'électrons commencent à se déplacer dans le même sens, le condensateur se charge conformément à cette direction du courant. A l'instant suivant un plus grand nombre d'électrons se déplacent dans le sens inverse et le condensateur se recharge. De la sorte, l'apparition des fluctuations électriques est due directement aux mouvements aléatoires des électrons dans la résistance, produits par l'interaction avec le thermostat (réseau cristallin).

L'état des oscillations électriques dans le circuit est donné si on connaît les valeurs de la charge Q (coordonnée) et du courant I

(vitesse). Dans un état déterminé, l'énergie totale du circuit est égale à la somme des énergies électrique et magnétique:

$$\mathscr{E} = \frac{Q^2}{2C} + \frac{LI^2}{2}, \tag{34.8}$$

où l'énergie électrique $Q^2/(2C)$ est analogue à l'énergie potentielle $\varkappa z^2/2$, et l'énergie magnétique $LI^2/2$ à l'énergie cinétique $mz^2/2$. D'après le *principe de Gibbs, la probabilité pour que la charge du condensateur ait dans un circuit la valeur comprise dans l'intervalle de* Q *à* $(Q + \mathrm{d}Q)$ *et l'intensité de courant varie entre* I *et* $I + \mathrm{d}I$ *est définie par la distribution de Gibbs*

$$\mathrm{d}W = \mathrm{e}^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\,\mathrm{d}\Gamma, \tag{34.9}$$

où au lieu de $\mathscr{E}$ *il faut porter* (34.8) *et* $\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}Q\,\mathrm{d}I$.

Maintenant on peut calculer la tension quadratique moyenne sur le condensateur:

$$\langle U^2 \rangle = \langle Q^2 \rangle / C^2,$$

où la valeur moyenne $\langle Q^2 \rangle$ est déterminée à l'aide de la distribution de Gibbs (34.9), ou encore plus simplement, à l'aide du théorème de l'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté:

$$\langle Q^2 \rangle / (2C) = kT/2.$$

Les deux dernières relations entraînent que

$$\langle U^2 \rangle = kT/C. \tag{34.10}$$

La formule (34.10) répond à la question sur la valeur des fluctuations, mais il est commode de la transformer légèrement en exprimant la capacité en fonction de la résistance et de la bande passante du circuit. En utilisant les méthodes de l'électrotechnique on peut montrer que

$$1/C = 4z_R\,\Delta\nu,$$

où $\Delta\nu$ est la largeur de la bande des fréquences auxquelles est accordé le circuit et $z_R = L/(RC)$ sa résistance active à la fréquence de résonance. De cette façon, la relation principale qui associe le carré moyen des fluctuations thermiques de la tension à la température et aux paramètres du circuit est de la forme

$$\langle U^2 \rangle = 4kTz_R\,\Delta\nu.$$

Ainsi, dans un récepteur à bande passante $\Delta\nu = 10$ kHz qui fonctionne à la température normale $T = 300$ K et qui possède une résistance d'entrée active $z_R = 10$ kΩ, la valeur quadratique moyenne des fluctuations de la tension vaut

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \sqrt{4kTz_R\Delta\nu} \simeq 1{,}2\ \mu\mathrm{V}.$$

Si le signal d'entrée est inférieur à cette valeur, il est impossible de le détecter sur le fond des oscillations thermiques désordonnées.

§ 35. Gaz réel

A titre d'un autre exemple, considérons l'application de la distribution de Gibbs à un gaz réel, i.e. à un gaz où on tient compte de l'interaction des atomes ou des molécules qui le constituent. Bien qu'on ne parvient pas à résoudre ce problème avec précision, même une approche pas très exacte permet, comme nous le verrons par la suite (cf. § 42), d'obtenir plusieurs résultats intéressants.

L'énergie du système d'atomes en interaction peut s'écrire

$$\mathcal{E} = \sum_i p_i^2 (2m_0) + {}^1/_2 \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i, \qquad (35.1)$$

où ε_i est l'énergie potentielle de l'i-ième atome dans le champ de forces extérieures et ε_{ik} l'énergie potentielle de l'interaction des i-ième et k-ième atomes. La somme est prise sur toutes les valeurs de i et de k non égales les unes aux autres. Le facteur $^1/_2$ tient compte du fait que dans la somme sur i et k, l'énergie d'interaction de tous les deux atomes s'écrit deux fois. Ainsi, l'énergie d'interaction du troisième et du cinquième atome figure une fois sous la forme du terme ε_{35} et une deuxième fois, sous la forme de ε_{53}.

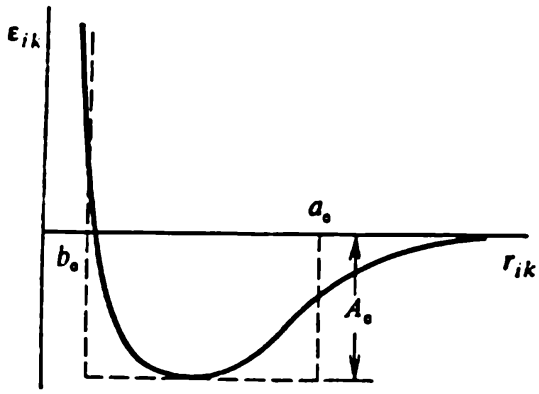


Fig. 5.4

Les propriétés d'un système réel dépendent de l'énergie d'interaction ε_{ik} qui à son tour est une fonction assez compliquée de la distance entre les atomes r_{ik}. L'allure qualitative de cette liaison fonctionnelle est illustrée par la figure 5.4. Le sens du graphique peut être explicité de la façon suivante. A de grandes distances l'un de l'autre les atomes n'interagissent pratiquement pas et l'énergie ε_{ik} peut être considérée comme nulle. A des distances plus petites apparaissent des forces d'attraction mutuelle qui tendent à rapprocher les atomes. Le travail de ces forces étant positif, cela signifie que l'énergie potentielle mutuelle des atomes diminue, i.e. devient négative. A de très petites distances, lorsque les couches électroniques des atomes commencent à se recouvrir de façon perceptible, on voit apparaître des forces de répulsion qui augmentent rapidement avec la diminution de r_{ik}. Pour rapprocher les atomes il faut maintenant appliquer des forces extérieures importantes qui effectuent un travail positif, i.e. font croître l'énergie ε_{ik}. Pour simplifier les calculs qui suivent il est commode de remplacer la relation réelle ε_{ik} (r_{ik}) par la relation approchée visualisée sur la figure 5.4 par le pointillé.

La grandeur b_0 correspond à la distance minimale possible entre les atomes et peut donc être considérée comme le diamètre d'un atome « rigide ». Le paramètre A_0 a le sens du travail nécessaire pour séparer un atome d'un autre, tandis que la quantité a_0 peut être interprétée comme le « rayon d'action » des forces d'attraction. Le choix des paramètres b_0, A_0 et a_0 est dans une certaine mesure arbitraire, il n'est limité que par la prescription pour les relations réelle et approchée d'être au possible le plus proche l'une de l'autre.

Pour que la distribution de Gibbs puisse être considérée connue, il suffit de calculer l'énergie libre F ou, ce qui est au fond équivalent, l'intégrale des états Z qui, en tenant compte de (35.1), s'écrit

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma = \int e^{-\left[\sum_i p_i^2/(2m_0) + 1/2 \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i\right]/(kT)} d\Gamma. \quad (35.2)$$

La première somme figurant dans l'exposant de l'exponentielle dépend seulement des impulsions, et la deuxième et la troisième, seulement des coordonnées; donc, (35.2) est partitionnée en deux intégrales, l'une portant sur les impulsions, et l'autre sur les coordonnées :

$$Z = \int e^{-\sum_i p_i^2/(2m_0)/(kT)} d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N \times \int e^{-\left(1/2 \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i\right)/(kT)} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N.$$

L'intégrale sur les impulsions coïncide avec l'intégrale calculée pour le gaz parfait (cf. § 31). Elle vaut

$$\int e^{-\sum_i p_i^2/(2m_0 kT)} d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N = (2\pi m_0 kT)^{3/2N}.$$

Examinons de plus près l'intégrale sur les coordonnées. Si le gaz se trouve dans un récipient de volume V, les énergies ε_i, ainsi qu'on l'a fait pour le gaz parfait, peuvent être considérées comme nulles à l'intérieur du récipient et infinies hors de ce dernier, de façon qu'à l'extérieur l'exponentielle est nulle. De la sorte, l'intégrale est en fait prise seulement sur le volume du récipient, et alors il faut admettre que toutes les ε_i sont nulles. L'intégrale devient

$$J_N = \int_V \ldots \int_V e^{-\left(1/2 \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik}\right)/(kT)} d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N. \quad (35.3)$$

Supposons que le volume V est si grand (la concentration est si faible) que les événements qui consistent en « agglutination » de trois atomes et plus sont très rares; alors, (35.3) peut être calculée

approximativement de la façon suivante. Fixons les coordonnées du $(N-1)$-ième atome et intégrons sur les coordonnées du dernier atome N. Lorsque l'atome N se trouve par rapport aux autres atomes à une distance supérieure au rayon des forces d'attraction, l'énergie potentielle est nulle, de sorte que l'exponentielle est égale à l'unité et l'intégration donne le volume du récipient d'où on a retranché le volume des sphères d'attraction de tous les autres atomes. Mais quand le N-ième atome se trouve dans la sphère d'attraction, l'exponentielle est égale à une grandeur constante $\exp(A_0/kT)$ et l'intégration donne le volume de toutes les régions, où $\varepsilon_{ik} = -A_0$, multiplié par $\exp(A_0/kT)$. Ainsi, en négligeant l'intersection des sphères d'attraction, l'intégration sur les coordonnées du N-ième atome donne

$$J_N = \left[V - (N-1)\frac{4}{3}\pi a_0^3 + e^{A_0/(kT)}(N-1)\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)\right] J_{N-1} = \\ = V\left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V}\right] J_{N-1}, \qquad (35.4)$$

où

$$\delta = -\frac{4}{3}\pi a_0^3 + e^{A_0/(kT)}\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3) = \\ = \frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)(\alpha^{A_0/(kT)} - 1) - \frac{4\pi}{3}b_0^3, \qquad (35.5)$$

et J_{N-1} est une intégrale analogue, mais pour le $(N-1)$-ième atome. En l'évaluant de la même façon, on trouve

$$J_{N-1} = V\left[1 + \frac{(N-2)\delta}{V}\right] J_{N-2}.$$

Maintenant il est clair que pour (35.4) on a l'expression

$$J_N = V^N\left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V}\right]\left[1 + \frac{(N-2)\delta}{V}\right]\ldots\left[1 + \frac{\delta}{V}\right]. \qquad (35.6)$$

Si on calcule le logarithme de (35.6) et tient compte que la faible probabilité d'« agglutination » de trois atomes et plus n'a lieu qu'à la condition de la petitesse du rapport $(N-1)\delta/V$, il vient

$$\ln\left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V}\right] \simeq \frac{(N-1)\delta}{V}$$

et d'une façon analogue pour les autres termes, de sorte que

$$\ln J_N = \ln(V^N) + \sum_{m=0}^{N-1} \ln\left(1 + \frac{m\delta}{V}\right) \simeq \ln(V^N) + \sum_{m=0}^{N-1} \frac{m\delta}{V}.$$

La somme figurant dans la dernière égalité est la somme de N termes de la progression arithmétique, de sorte que

$$\ln J_N = \ln(V^N) + N(N-1)\delta/(2V)$$

et donc

$$J_N = V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)}.$$

Ainsi,

$$Z = (2\pi m_0 kT)^{3N/2} V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)} \qquad (35.7)$$

et l'énergie libre d'un gaz réel (calculée sous l'hypothèse que le « volume d'interaction » $N\delta$, où se manifestent les forces d'attraction, est sensiblement inférieur au volume total occupé par le gaz) se calcule d'après la formule

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln [(2\pi m_0 kT)^{3N/2} V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)}],$$

ou

$$F = -kTN\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \frac{(N-1)\delta}{2V} + \ln (2\pi m_0 k)^{3/2}\right]. \qquad (35.8)$$

La dernière expression se distingue de la formule de l'énergie libre du gaz monoatomique parfait (31.9) par le terme contenant le rapport δ/V. Pour un gaz composé de molécules polyatomiques, tous les raisonnements se conservent, et il faut seulement remplacer le terme $(3/2)\,kT$ par $(i/2)\,kT$, où i est le nombre de degrés de liberté de la molécule.

Problèmes du chapitre 5

1. Calculer la valeur des fluctuations de l'indicateur d'une balance, dont la sensibilité à $T = 300$ K est de 10 mm par milligramme.

Solution. D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie on a pour l'écart quadratique moyen

$$\sqrt{\langle z^2\rangle} = \sqrt{kT/\gamma},$$

où γ est la « rigidité » du système de retour. Etant donné que pour la balance en équilibre $mg = \gamma z$, il vient

$$\gamma = \frac{mg}{z} = \frac{10^{-6}\ \text{kg}\cdot 9{,}81\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}{10^{-2}\ \text{m}} \approx 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{s}^{-2},$$

i.e. dans notre cas

$$\sqrt{\langle z^2\rangle} = 2\ \text{nm}.$$

La valeur des fluctuations est de l'ordre d'une dizaine des distances interatomiques.

2. Un circuit de résonance de capacité $C = 1000$ pF est placé à l'entrée d'un amplificateur. Quelle est la sensibilité limite théorique de cet amplificateur? Adopter $T = 300$ K.

Solution. D'après la formule (34.10), on a

$$\sqrt{\langle U^2\rangle} = \sqrt{kT/C} = 2\ \mu\text{V}.$$

CHAPITRE 6

LIAISON ENTRE LA STATISTIQUE ET LA THERMODYNAMIQUE

§ 36. Equation d'état

En plus de la méthode statistique, en physique des phénomènes thermiques on recourt largement à l'approche *thermodynamique*. Elle permet de tirer, à l'aide des lois établies empiriquement, des conclusions sur telles ou telles propriétés particulières des systèmes. Naturellement, les méthodes statistique et thermodynamique sont étroitement liées entre elles. L'objet du présent chapitre est de montrer cette liaison. Commençons par l'*équation d'état* d'un système.

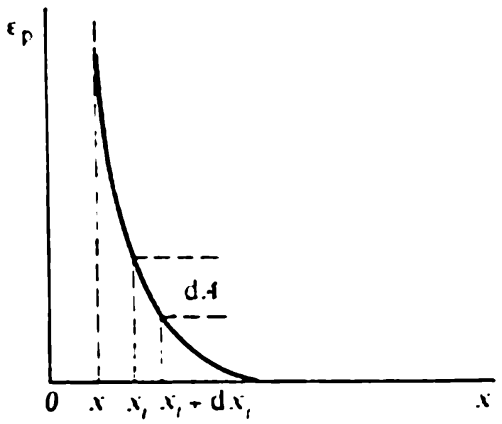


Fig. 6.1

On appelle équation d'état la dépendance de la pression P avec le volume V et la température T:

$$P = P(V, T). \qquad (36.1)$$

Pour un gaz parfait l'équation d'état qui porte le nom d'*équation de Clapeyron-Mendéléev* est bien connue:

$$P = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V}, \qquad (36.2)$$

où M est la masse du gaz parfait, μ sa masse molaire, R la constante des gaz molaire.

En appliquant la notion de l'énergie libre on peut obtenir l'équation d'état sous forme générale valable pour n'importe quel système et non seulement pour un gaz parfait.

Soit un récipient contenant le système envisagé, par exemple un liquide ou un gaz parfait. Supposons que la coordonnée de l'une des parois du récipient, perpendiculaire à l'axe Ox, est égale à x. La courbe de la dépendance de l'énergie potentielle de l'une des molécules du système avec la coordonnée x a l'allure représentée sur la figure 6.1. En effet, la molécule i se trouvant au point x_i près de la paroi subit de la part de celle-ci une répulsion f_i'. Plus la molécule s'approche de la paroi, plus le travail qu'il faut appliquer pour surmonter la répulsion est grand, et plus l'énergie potentielle de la molécule dans le champ des forces de répulsion est élevée. Notons ε_p l'énergie potentielle de la molécule. Il est évident que ε_p ne dépend

que de la distance entre la paroi et la molécule, i.e.

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p (x - x_i). \tag{36.3}$$

La figure 6.1 montre que lors du déplacement de la molécule du point x_i au point $x_i + dx_i$, lorsque la force de répulsion fournit le travail

$$dA = f_i' \, dx_i, \tag{36.4}$$

l'énergie potentielle diminue, i.e. varie de la valeur

$$d\varepsilon_p = \varepsilon_p (x_i) - \varepsilon_p (x_i + dx_i) = -\frac{d\varepsilon_p}{dx_i} dx_i, \tag{36.5}$$

de sorte que la comparaison de (36.4) avec (36.5) entraîne

$$f_i' = -\frac{d\varepsilon_p}{dx_i}.$$

Nous nous intéresserons surtout à la force f_i avec laquelle l'i-ème molécule agit sur la paroi. Puisque, d'après la troisième loi de Newton, $f_i' = f_i$, il vient

$$f_i = \frac{d\varepsilon_p}{dx_i},$$

ou en tenant compte de l'allure de la dépendance de l'énergie potentielle avec les coordonnées x et x_i, on a d'après (36.3)

$$f_i = \frac{d\varepsilon_p}{dx_i} = -\frac{d\varepsilon_p}{dx}. \tag{36.6}$$

Pour la force totale avec laquelle toutes les molécules agissent sur la paroi on peut écrire

$$F = \sum_{i=1}^{N} f_i = -\frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_p (x - x_i),$$

et pour la valeur moyenne de cette force

$$\langle F \rangle = \int \left[-\frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_p (x - x_i) \right] e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} \, d\Gamma.$$

Cette dernière expression est équivalente à l'expression suivante:

$$\langle F \rangle = -\int \frac{d\mathcal{E}}{dx} e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} \, d\Gamma. \tag{36.7}$$

En effet, l'énergie du système

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_p (x - x_i) + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_{0i}} + \mathcal{E}_{p.in} + \mathcal{E}_{p.ex}, \tag{36.8}$$

où le premier terme de la somme est l'énergie potentielle de l'interaction avec la paroi, le deuxième, l'énergie cinétique des molécules et les autres, respectivement les énergies potentielles d'interaction des molécules entre elles $\mathscr{E}_{p.in}$ et avec le champ des forces extérieures $\mathscr{E}_{p.ex}$. Les trois derniers termes ne dépendent pas de la coordonnée x de la paroi, de sorte qu'après la dérivation de (36.8) on obtient

$$\frac{d\mathscr{E}}{dx} = \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_p (x - x_i).$$

La pression est une force agissant sur la paroi et rapportée à l'unité de surface; on a donc

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S} = - \int \frac{d\mathscr{E}}{S\,dx} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma. \tag{36.9}$$

Le produit $S\,dx$ est égal à la variation du volume du système dV lorsque la coordonnée de la paroi du récipient se déplace de dx, ce qui permet de récrire (36.9) sous la forme

$$P = - \int \frac{d\mathscr{E}}{dV} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma. \tag{36.10}$$

La valeur de l'intégrale (36.10) s'obtient simplement en partant de la condition de normalisation (30.6) que nous écrirons encore une fois :

$$1 = \int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma. \tag{36.11}$$

En dérivant cette relation par rapport au volume et en tenant compte que l'énergie $\mathscr{E}$ et l'énergie libre F dépendent du volume (coordonnée de la paroi), on trouve

$$0 = \int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial V} - \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V} \right) d\Gamma.$$

Après la réduction par $1/(kT)$, on peut récrire la condition obtenue sous la forme

$$\int \frac{\partial F}{\partial V} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma = \int \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial V} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

L'énergie libre ne dépendant pas des variables d'intégration, il vient

$$\int \frac{\partial F}{\partial V} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma = \frac{\partial F}{\partial V} \int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma = \frac{\partial F}{\partial V},$$

où on a utilisé la condition de normalisation (36.11). Ainsi, *si on connaît l'énergie libre en fonction du volume et de la température, l'équation d'état se calcule d'après la formule*

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V}. \tag{36.12}$$

Dans le chapitre précédent nous avons défini l'énergie libre d'un gaz parfait monoatomique. D'après (31.9) elle vaut

$$F = -kT\,N\,[\ln V + {}^3/_2 \ln T + \ln (2\pi m_0 k)^{3/2}].$$

En utilisant la relation principale (36.12), cherchons l'équation d'état

$$P = kNT/V.$$

Si on prend en considération que le nombre total de molécules N s'exprime en fonction de la masse du gaz, sa masse molaire et le nombre d'Avogadro N_A, de sorte que $N = N_A M/\mu$, on aboutit à l'équation de Clapeyron-Mendéléev (36.2). D'une façon analogue, on peut obtenir les équations d'état pour un liquide ou un gaz parfait si on connaît leur énergie libre.

§ 37. Sens thermodynamique de l'énergie libre

L'énergie libre introduite formellement dans ce qui précède à l'aide de la somme statistique possède un sens physique déterminé. Pour l'élucider considérons un système qui est le siège d'un processus isotherme, i.e. à $T = \text{const}$. A l'état initial, l'énergie libre avait une valeur correspondant au volume initial, et à l'état final, elle avait une autre valeur correspondant au volume final mais à la même température. Pour une variation de volume infiniment petite la variation de l'énergie libre est (compte tenu de ce que $T = \text{const}$ et par suite $dT = 0$):

$$dF = \frac{\partial F}{\partial V}\,dV.$$

En vertu de (36.12) ceci peut se récrire sous la forme

$$dF = -P\,dV.$$

Puisqu'on sait que

$$P\,dV = dA,$$

où dA est le travail fourni par le système pour une expansion infiniment petite de dV, il s'avère que $dF = -dA$. L'intégration de cette égalité montre clairement que pour les expansions isothermes finies

$$\Delta F = -\Delta A.$$

L'énergie libre se rapporte au nombre des *fonctions d'état*, i.e. des fonctions dont la valeur est définie par l'état du système (le volume qu'il occupe et la température) et ne dépend pas de la manière par laquelle le système a été amené à cet état. A ce propos on peut dire que *l'énergie libre F est une fonction d'état telle que sa variation dans un processus isotherme est égale au travail réalisé par le système, mais pris avec le signe opposé.*

§ 38. Equation de Gibbs-Helmholtz

En dérivant la condition de normalisation par rapport au volume on a obtenu une relation importante qui aboutit à l'équation d'état. D'une façon analogue la dérivation de la condition de normalisation par rapport à la température donne une *équation* tout aussi importante portant le nom *de Gibbs-Helmholtz*. Après la dérivation de (36.11) par rapport à T, on obtient

$$0 = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-\mathcal{E}}{kT}\right) d\Gamma = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} \left(\frac{1}{kT}\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F-\mathcal{E}}{kT^2}\right) d\Gamma.$$

Si on multiplie les deux membres de l'égalité par kT^2 et met le second membre sous la forme d'une somme des intégrales, on obtient

$$0 = \int T\frac{\partial F}{\partial T} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma - \int F e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma + \int \mathcal{E} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

En faisant sortir les facteurs $T\frac{\partial F}{\partial T}$ et F, qui ne dépendent pas des variables d'intégration, de sous le signe d'intégration et en utilisant la valeur de l'intégrale de normalisation, on trouve

$$T\frac{\partial F}{\partial T} - F + \int \mathcal{E} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma = 0. \tag{38.1}$$

L'intégrale figurant dans cette dernière expression est une valeur moyenne de l'énergie des différents états du système. Cette grandeur appelée *énergie interne* du système est notée U, i.e.

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = \int \mathcal{E} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

Alors, (38.1) implique

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{38.2}$$

Ainsi, *l'énergie interne est une fonction d'état égale à la valeur moyenne de l'énergie du système et sa valeur peut être déterminée à l'aide de l'énergie libre en appliquant l'équation de Gibbs-Helmholtz* (38.2).

L'équation de Gibbs-Helmholtz est valable pour n'importe quel système. Appliquons-la, à titre d'exemple, à un gaz parfait monoatomique. En portant dans (38.2) l'énergie libre calculée d'après l'expression (31.9), on trouve

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} kNT \tag{38.3}$$

ou, d'une autre façon,

$$U = \frac{3}{2}\frac{M}{\mu} N_A kT = \frac{3}{2}\frac{M}{\mu} RT. \tag{38.3'}$$

§ 39. Entropie et son sens thermodynamique

On peut donner la définition suivante: *on appelle entropie S la fonction d'état égale à*

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{39.1}$$

L'énergie libre étant une fonction d'état, les grandeurs qui s'expriment par elle ou ses dérivées, i.e. la pression, l'énergie interne et l'entropie, sont naturellement des fonctions d'état elles aussi. Il importe toutefois d'expliquer le sens thermodynamique de la nouvelle fonction d'état ainsi introduite.

Supposons qu'au cours d'un certain processus réversible l'état du système change. On peut admettre à chaque étape d'un tel processus que le système se trouve en équilibre et qu'il vérifie donc l'équation de Gibbs-Helmholtz. Lorsque l'état du système change, son énergie interne change de ΔU et d'après l'équation de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta U = \Delta F - \Delta\left(T\frac{\partial F}{\partial T}\right).$$

Si la variation est infinitésimale, ce qui correspond à une variation infiniment petite du volume dV et de la température dT, il vient

$$dU = dF - d\left(T\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial F}{\partial V}dV + \frac{\partial F}{\partial T}dT - \frac{\partial F}{\partial T}dT - T\,d\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right).$$

Le premier terme du second membre peut être mis sous la forme

$$\frac{\partial F}{\partial V}dV = -P\,dV = -dA,$$

où dA est le travail réalisé par le système. Le deuxième et le troisième terme s'éliminent mutuellement. Enfin, d'après la définition de l'entropie introduite ci-dessus, le dernier terme vaut

$$-T\,d\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = T\,dS.$$

Ainsi,

$$dU = -dA + T\,dS \quad \text{ou} \quad dS = (dU + dA)/T.$$

D'après le premier principe de la thermodynamique qui exprime la loi de la conservation de l'énergie, compte tenu des phénomènes thermiques, la somme des variations de l'énergie interne et du travail réalisé par le système est égale à la quantité de chaleur dQ amenée au système dans le processus envisagé. Ainsi

$$dS = dQ/T. \tag{39.2}$$

Donc, *l'entropie est une fonction d'état du système telle que dans un processus réversible sa variation infinitésimale est égale au quotient de*

la quantité infinitésimale de la chaleur introduite au cours de ce processus par la température à laquelle elle était introduite.

La variation d'entropie d'un processus réversible fini peut se calculer d'après la formule

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \tag{39.3}$$

où l'intégrale est prise de l'état initial *1* du système jusqu'à son état final *2*. Puisque l'entropie est une fonction d'état, la propriété remarquable de l'intégrale (39.3) est son indépendance de la forme du contour suivant lequel elle se calcule.

A titre d'exemple, déterminons l'entropie d'un gaz parfait monoatomique. En dérivant l'énergie libre (31.9) par rapport à la température on obtient

$$S = kN\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln (2\pi m_0 k)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}kN =$$

$$= \frac{M}{\mu} R\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + \ln (2\pi m_0 k\mathrm{e})^{3/2}\right],$$

où e est la base des logarithmes naturels (ln e = 1).

§ 40. Sens statistique de l'entropie

Le sens thermodynamique de l'entropie est quelque peu abstrait et n'explique pas pourquoi cette fonction d'état joue un aussi grand rôle dans la physique statistique et la thermodynamique. Le sens statistique qu'on peut donner à cette fonction est bien plus concret.

L'équation de Gibbs-Helmholtz entraîne

$$S = (U - F)/T.$$

Etant donné que

$$U = \int \mathscr{E} \mathrm{e}^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma \quad \text{et} \quad F = \int F \mathrm{e}^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma,$$

on peut écrire

$$S = -k\frac{F - \langle\mathscr{E}\rangle}{kT} = -k\int \frac{F-\mathscr{E}}{kT}\, \mathrm{e}^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

La fonction

$$w = \mathrm{e}^{(F-\mathscr{E})/(kT)}$$

est la densité de probabilité de la distribution de Gibbs, de sorte que l'entropie

$$S = -k\int w \ln w\, d\Gamma = -k\langle \ln w\rangle. \tag{40.1}$$

La formule (40.1) correspond à la définition de l'entropie introduite au § 12 en tant que mesure de l'indétermination ou du désordre. Une certaine différence est conditionnée par la présence du facteur dimensionnel k, ainsi que par le fait que dans (12.1) on avait affaire à un ensemble discret (dénombrable) des événements et par suite on a réalisé la sommation, alors que (40.1) concerne un ensemble continu, de sorte que la sommation doit être remplacée par l'intégration.

Ainsi, *le sens statistique de l'entropie est que c'est la mesure du désordre de l'état du système, multipliée par la constante de Boltzmann.*

Nous verrons par la suite que la relation (40.1) joue le rôle très important dans la statistique et se trouve à la base du principe fondamental dont on peut déduire consécutivement toute la statistique des états d'équilibre. Ce principe est étroitement lié au deuxième principe de la thermodynamique, dont la discussion fera l'objet du paragraphe suivant.

Dans une de ses variantes, la formule (40.1) est inscrite sur le monument installé au cimetière central de Vienne sur la tombe de L. Boltzmann (1844-1906), grand physicien qui s'est illustré dans le domaine de la physique statistique.

§ 41. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe, tout comme le premier, est l'un des postulats fondamentaux sur lesquels repose la thermodynamique et qui traduisent les lois profondes régissant les phénomènes observés dans des systèmes composés d'un très grand nombre de particules microscopiques. Ce principe compte les différents énoncés équivalents. Ainsi, d'après l'un d'entre eux: *en empruntant de la chaleur à un système il est impossible de la transformer complètement en travail sans que le système ou le milieu ambiant ne subisse d'autres modifications simultanées.* Si la détente isotherme d'un gaz parfait produit un travail aux dépens de la chaleur fournie par le thermostat, lorsque le processus cesse, le gaz occupe un volume plus grand, i.e. l'état initial a subi des modifications. On peut faire parcourir à un gaz ou à un autre fluide moteur un cycle réversible fermé, l'état final coïncidant avec l'état initial, mais alors, d'après le deuxième principe, la chaleur tirée du corps chaud ne sera pas toute transformée en travail et une de ses parties sera nécessairement transmise à température plus basse au corps froid. On en tire le deuxième énoncé: *il est impossible de réaliser une machine thermique à action périodique transformant complètement en travail toute la chaleur qui lui est transmise* (*moteur à mouvement perpétuel de deuxième espèce*).

Si un tel moteur était possible, en le mettant en contact avec un corps froid on pourrait obtenir une certaine quantité de travail. Ce travail pourrait être utilisé pour actionner une machine frigorifique

réversible et en tirant encore une certaine quantité de chaleur du corps froid la transmettre, ainsi que l'énergie thermique égale au travail obtenu, au corps chaud. Il serait ainsi possible de transmettre une certaine quantité de chaleur prise au corps froid à un corps chaud, de façon qu'après l'achèvement du processus tous les fluides moteurs se trouvent à l'état initial. Le moteur à mouvement perpétuel de deuxième espèce étant impossible, le processus décrit est impossible lui aussi, i.e. *il est impossible de transmettre de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud sans que ne se produisent d'autres modifications simultanées.*

A première vue il semble frappant que les énoncés précédents sont équivalents à l'affirmation mathématique bien simple et exacte : *dans un processus réversible la quantité*

$$\mathrm{d}Q/T \tag{41.1}$$

est une différentielle totale. Autrement dit, en passant de façon réversible d'un état à un autre état infiniment proche, l'expression (41.1) ne dépend pas du chemin (du processus) de la transition, mais seulement des états initial et final.

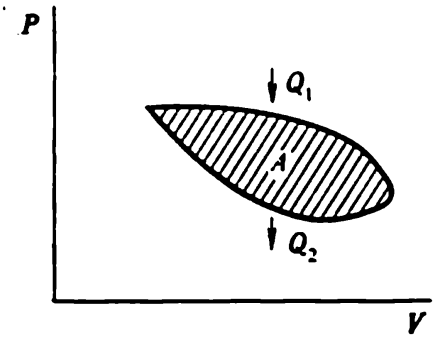


Fig. 6.2

Nous avons montré dans ce qui précède que la distribution de Gibbs conduit à la relation

$$\mathrm{d}Q/T = \mathrm{d}S,$$

où S est la fonction d'état et, par suite, $\mathrm{d}S$ la différentielle totale, i.e. on a démontré le deuxième principe de la thermodynamique dans la dernière formulation. Il reste à élucider seulement comment cet énoncé conduit aux énoncés précédents. Examinons à cet effet un processus réversible fermé quelconque, par exemple celui matérialisé par le diagramme $P - V$ de la figure 6.2. Le travail utile fourni par ce cycle est représenté sur la figure 6.2 par l'aire hachurée

$$A = \oint P\,\mathrm{d}V;$$

il est égal à la différence entre la quantité de chaleur Q_1 appliquée au système et la quantité de chaleur $-Q_2$ transmise par le système au corps froid. Cette affirmation se déduit du premier principe de la thermodynamique, puisque après l'achèvement du cycle, le système reprend son état initial ; donc, la variation de son énergie interne est nulle. D'autre part, si on parcourt le cycle, l'entropie étant fonction d'état, on doit avoir

$$\oint \mathrm{d}S = \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0. \tag{41.2}$$

La température T est une grandeur positive; aussi, si l'intégrale est nulle, il ne se peut pas qu'on ait toujours $dQ > 0$, c'est-à-dire que tout le temps la chaleur soit amenée dans le système; il doit y avoir des tronçons où $dQ < 0$, i.e. la chaleur est cédée. Lorsqu'on produit du travail dans le cycle, il vient

$$A = Q_1 - Q_2 > 0.$$

La condition (41.2) ne peut alors s'observer que dans le cas où la chaleur est transmise en moyenne à une température T_2 plus basse que la température moyenne T_1 à laquelle elle est obtenue, de sorte que pour $Q_1 > Q_2$ on ait

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2.$$

Ceci démontre le deuxième énoncé ou le premier qui lui est équivalent.

Pour s'assurer de la justesse du troisième énoncé, admettons qu'il existe un corps froid à la température T_2 inférieure à la température T_1 du corps chaud. Supposons qu'on ait retiré au corps froid la chaleur Q_2 pour la transmettre au corps chaud $-Q_1$. Si le système et le milieu ambiant ne subissent pas de modifications simultanées, le milieu ambiant n'a pas réalisé le travail et d'après la loi de la conservation de l'énergie, $Q_2 = Q_1$; mais alors, l'inégalité des températures fait que l'égalité

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

ne peut pas être vérifiée, de sorte que le troisième énoncé est valable lui aussi.

Le deuxième principe de la thermodynamique permet de tirer des conclusions importantes sur le rendement des machines thermiques. Ordinairement, on entend par rendement le quotient du travail utile A réalisé par la machine en un cycle fermé par la quantité de chaleur Q_1 qu'elle a retirée au corps chaud:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Le rendement maximal s'obtient lorsque le rapport Q_1/Q_2 est le plus grand dans les conditions données. Si la machine est réversible, on doit avoir la condition

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

d'où on tire que Q_1 peut être d'autant plus grand que la température T_1 du corps chaud est plus élevée, et que Q_2 est d'autant plus petit que la température T_2 du corps froid est plus basse. Il découle de ce qui précède que parmi tous les cycles ayant une même température

maximale du corps chaud T_1° et une même température minimale du corps froid T_2° c'est le *cycle de Carnot* composé de deux transformations isothermes ($T_1 = \text{const} = T_1^\circ$ et $T_2 = \text{const} = T_2^\circ$) et deux transformations adiabatiques où il n'y a pas de transfert de chaleur, qui a le rendement maximal.

Calculons maintenant le rendement du cycle de Carnot en écrivant

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int\limits_{T_1=T_1^\circ} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{T_2=T_2^\circ} \frac{dQ}{T},$$

où nous avons omis les intégrales sur les adiab tiques, puisque dans la transformation adiabatique $dQ = 0$. En utilisant la condition d'être isotherme, nous obtenons

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{ou} \quad Q_2/Q_1 = T_2/T_1. \tag{41.3}$$

Mais par définition du rendement

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1,$$

de sorte qu'en tenant compte de (41.3), nous trouvons

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = (T_1 - T_2)/T_1. \tag{41.4}$$

Ainsi, *le rendement du cycle de Carnot est défini par la relation* (41.4) *et ne dépend pas de la nature du fluide moteur* (*gaz, liquide*) *utilisé dans ce cycle.*

§ 42. Propriétés thermodynamiques du gaz réel

Utilisons les relations obtenues dans ce chapitre, ainsi que l'expression de l'énergie libre du gaz réel donnée au § 35 pour établir certaines propriétés d'un gaz réel.

D'après 35.8), l'énergie libre est de la forme

$$F = -NkT\left[\frac{i}{2}\ln T + \ln V + \frac{N-1}{2}\frac{\delta}{V} + \ln (2\pi mk)^{3/2}\right], \tag{42.1}$$

où i est le nombre de degrés de liberté des molécules du gaz.

L'équation d'état s'obtient facilement à l'aide de (36.12). En effet,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT\left(\frac{1}{V} - \frac{N-1}{2}\frac{\delta}{V^2}\right). \tag{42.2}$$

Etant donné que le nombre de molécules $N = MN_A/\mu$, où M/μ est le nombre de moles, (42.2) peut s'écrire

$$P = \frac{M}{\mu} RT\left[\frac{1}{V} - \frac{N-1}{2}\frac{\delta}{V^2}\right]. \tag{42.2'}$$

Pour de très grands volumes, lorsque $\frac{N-1}{2}\frac{\delta}{V} \ll 1$, l'équation d'état d'un gaz réel se transforme en équation d'état d'un gaz parfait. Lorsque les volumes sont plus petits, on observe une divergence. Puisque (42.1) est déduite dès le début sous l'hypothèse que $\frac{N-1}{2}\frac{\delta}{V} < 1$, il est clair qu'il s'agit ici des différences relativement petites entre un gaz réel et un gaz parfait.

A température et volume donnés la pression d'un gaz réel peut être aussi bien plus grande que plus petite que pour un gaz parfait. Tout dépend du signe de la quantité $(N-1)\,\delta/2$ qui, si l'on tient compte de (35.5), s'écrit

$$\frac{(N-1)\,\delta}{2} = \frac{N-1}{2}\frac{4\pi}{3}(a_0^3 - b_0^3)\,(e^{A_0/(kT)} - 1) - \frac{N-1}{2}\frac{4\pi}{3}b_0^3. \qquad (42.3)$$

La partie négative de cette quantité a un sens physique bien simple. En effet, puisque b_0 est le diamètre de la molécule, son volume vau

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{b_0}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}b_0^3.$$

Le nombre de molécules dans un gaz est très grand; on peut donc admettre que $N-1 \approx N$. Maintenant on voit que le terme négatif est égal au volume quadruple de toutes les molécules.

L'interprétation du terme positif est légèrement plus compliquée. Notons que pour $A_0 \ll kT$ il devient plus simple du fait que dans ce cas

$$e^{A_0/(kT)} - 1 \approx A_0/(kT). \qquad (42.4)$$

Le facteur

$$\frac{N-1}{2}\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)$$

a le sens de la moitié du volume où se manifeste l'attraction des molécules.

Comparons l'équation d'état (42.2) avec l'équation de Van der Waals connue du cours de physique général et appliquée souvent pour décrire l'état des gaz réels et leur passage à l'état liquide. Cette équation est de la forme

$$\left(P + \frac{M^2}{\mu^2}\frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{M}{\mu}b\right) = RT\frac{M}{\mu},$$

ou

$$P = \frac{(M/\mu)\,RT}{V - (M/\mu)\,b} - \frac{M^2}{\mu^2}\frac{a}{V^2}.$$

Si nous nous bornons aux volumes $V \gg bM/\mu$, on obtient approximativement aux termes du premier ordre près par rapport à $bM/\mu V$

$$P = \frac{M}{\mu}\frac{RT}{V} + \frac{M^2}{\mu^2}\frac{RT}{V^2}b - \frac{M^2}{\mu^2}\frac{a}{V^2}. \qquad (42.5)$$

Cette équation coïncide avec l'équation (42.2) obtenue théoriquement dans ce qui précède, qui, compte tenu de (42.3), peut s'écrire

$$P = \frac{M}{\mu}\frac{RT}{V} + \frac{M}{\mu}\frac{RT}{V^2}\frac{N-1}{2}\frac{4}{3}\pi b_0^3 - \\ - \frac{M}{\mu}\frac{RT}{V^2}\frac{N-1}{2}(a_0^3 - b_0^3)\frac{4}{3}\pi\frac{A_0}{kT}.$$

La comparaison de cette expression avec (42.5) montre qu'elles coïncident si

$$b = \frac{\mu}{M}\frac{N-1}{2}\frac{4}{3}\pi b_0^3 \approx \frac{N_A}{2}\frac{4}{3}\pi b_0^3, \qquad (42.6)$$

i.e. si b est le quadruple du volume de toutes les molécules contenues dans une mole, et si

$$a \cdot \frac{\mu}{M}\frac{R}{k}\frac{N-1}{2}\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)A_0 \simeq \\ \simeq \frac{N_A}{2}\frac{R}{k}\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)A_0 = \frac{N_A^2}{2}\frac{4}{3}\pi(a_0^3 - b_0^3)A_0. \qquad (42.7)$$

Ainsi, *la méthode statistique conduit à l'équation d'état qui dans le cas de grands volumes coïncide avec l'équation de Van der Waals et permet d'exprimer les constantes a et b de cette équation en fonction des paramètres caractérisant les molécules* (a_0, b_0, A_0). Notons qu'en principe la déduction de l'expression de l'énergie libre peut être précisée; on obtient alors une équation d'état plus exacte. La discussion de ces questions dépasse toutefois le cadre de notre ouvrage.

Adressons-nous maintenant au calcul de l'énergie interne d'un gaz réel. En appliquant (42.1), on tire de l'équation de Gibbs-Helmholtz (38.2)

$$U = \frac{i}{2}NkT + NkT^2\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{N-1}{2}\delta\right] = \\ = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}RT + \frac{M}{\mu}T^2\frac{R}{V}\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{N-1}{2}\delta\right].$$

L'expression de $\delta(N-1)/2$ approximée par la condition (42.4), compte tenu des relations (42.6) et (42.7), pouvant s'écrire

$$\frac{\delta(N-1)}{2} = \frac{M}{\mu}\left(\frac{a}{RT} - b\right), \qquad (42.8)$$

il est aisé de voir que

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{N-1}{2}\delta\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{M}{\mu}\left(\frac{a}{RT} - b\right)\right] = -\frac{M}{\mu}\frac{a}{RT^2}.$$

Ainsi, l'énergie interne

$$U = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}RT - \left(\frac{M}{\mu}\right)^2\frac{a}{V}. \qquad (42.9)$$

(42.9) montre que l'énergie interne d'un gaz réel se distingue de l'énergie interne d'un gaz parfait par le terme $-\left(\frac{M}{\mu}\right)^2\frac{a}{V}$, qui tient compte de l'énergie potentielle de l'attraction mutuelle des molécules. L'énergie interne dépend du volume occupé par le gaz.

En utilisant l'équation (39.1) on calcule sans peine l'entropie d'un gaz réel. Compte tenu de (42.8), on a

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left[\frac{i}{2}\ln T + \ln V - \frac{M}{\mu}\frac{b}{V} + \frac{M}{\mu}\frac{a}{VRT} + \right.$$
$$\left. + \ln (2\pi mk)^{3/2}\right] + \frac{i}{2}Nk - Nk\left(\frac{M}{\mu}\right)\frac{a}{VRT}.$$

Etant donné que $Nk = MR/\mu$, il vient

$$S = \frac{M}{\mu}R\left[\frac{i}{2}\ln T - \ln V - \frac{M}{\mu}\frac{b}{V}\right] + \text{const}. \qquad (42.10)$$

Les forces de répulsion font que l'entropie d'un gaz réel est légèrement inférieure à celle d'un gaz parfait. Ceci définit la différence entre la liaison de la température et du volume dans la transformation adiabatique et leur liaison qui intervient dans les mêmes conditions pour un gaz parfait. Cette question est examinée de plus près dans le problème 3 au présent chapitre.

§ 43. Capacité calorifique

On appelle *capacité calorifique* la grandeur numériquement égale à la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au système pour le chauffer à 1 K :

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Dans les gaz dont la compressibilité est très grande il faut distinguer la capacité calorifique à volume constant C_V et la capacité calorifique à pression constante C_P. Dans les systèmes condensés (liquides, solides), la variation de volume est généralement si petite que la différence entre C_V et C_P peut être négligée.

Comme d'après le premier principe de la thermodynamique

$$dQ = dU + dA = dU + P\,dV, \qquad (43.1)$$

on obtient pour la capacité calorifique

$$C = \frac{dU}{dT} + P\frac{dV}{dT}.$$

A volume constant $\frac{dV}{dT} = 0$ et par conséquent

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \tag{43.2}$$

La relation (43.2) explique pourquoi la capacité calorifique est d'un si grand intérêt pratique. Elle est relativement simple à mesurer; on peut donc l'utiliser pour la détermination expérimentale de l'énergie interne du système. Si la température croît sous pression constante, le volume du système augmente ; il s'ensuit que la capacité calorifique à pression constante est plus grande que la capacité calorifique à volume constant:

$$C_P = \frac{dU}{dT} + P\frac{dV}{dT} = C_V + P\frac{dV}{dT}. \tag{43.3}$$

On a souvent affaire à la *chaleur spécifique*, i.e. à la capacité calorifique rapportée à la masse:

$$c_V = C_V/M, \quad c_P = C_P/M. \tag{43.4}$$

On utilise parfois la *chaleur molaire* (capacité calorifique d'une mole)

$$c_{mV} = C_V\mu/M, \quad c_{mP} = C_P\mu/M \tag{43.5}$$

Considérons maintenant la capacité calorifique d'un gaz parfait. Si on utilise la relation (33.5) de l'énergie interne d'un gaz parfait, la capacité calorifique à volume constant est déterminée par la formule

$$C_V = \frac{M}{\mu}\frac{i}{2}R, \tag{43.6}$$

ou, pour la chaleur molaire,

$$c_{mV} = (i/2)\,R. \tag{43.7}$$

Lorsque la pression est constante, (43.3) entraîne

$$C_P = C_V + P\frac{dV}{dT} = C_V + \frac{d}{dT}(PV) = C_V + \frac{d}{dT}\left(\frac{M}{\mu}RT\right) =$$

$$= C_V + \frac{M}{\mu}R. \tag{43.8}$$

Ici on a utilisé l'équation de Clapeyron-Mendéléev. En tenant compte de (43.6), la dernière relation peut également s'écrire

$$C_P = \frac{M}{\mu}\frac{i+2}{2}R. \tag{43.9}$$

Pour la chaleur molaire à pression constante (43.8) entraîne

$$c_{mP} = c_{mV} + R. \tag{43.10}$$

Cette importante *relation de Mayer* a joué un grand rôle dans l'histoire de la physique lors de l'établissement de la loi de la conservation de l'énergie et de la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les capacités calorifiques rendent commodes les vérifications de l'accord entre la théorie et l'expérience. L'expérience montre que dans de nombreux cas les relations (43.6) à (43.9) s'observent très bien, et on dirait qu'elles justifient ainsi la théorie. Or, comme nous l'avons déjà dit au § 33, les conclusions de la théorie classique contredisent les faits empiriques. Si, par exemple, on tient compte des degrés de liberté des électrons isolés, le nombre total de degrés de liberté de l'atome i serait sensiblement plus grand qu'on ne l'a admis jusqu'à présent. Les degrés de liberté des électrons devraient également intervenir dans la capacité calorifique qui devrait être sensiblement plus grande que celle enregistrée par l'expérience.

Ainsi, *pour certaines raisons inconnues dans la statistique classique, une partie de degrés de liberté ne doit pas être prise en considération.* Le témoignage en est également fourni par le refroidissement de certains gaz, par exemple l'hydrogène, qui permet d'observer avant la condensation la diminution de la capacité calorifique; ceci ne peut être expliqué qu'en supposant que le nombre de degrés de liberté change et au lieu de cinq devient égal à trois. On considère cet effet comme le cas où les degrés de liberté rotatifs « gèlent ». D'autre part, ce ne sont que des molécules polyatomiques relativement simples telles que les molécules d'eau H_2O ou de méthane CH_4 qui possèdent six degrés de liberté. La capacité calorifique des molécules plus compliquées, comme, par exemple, de l'alcool éthylique C_2H_6O, est plus grande que celle du gaz parfait à six degrés de liberté. Ce fait de par lui-même n'a rien d'étonnant, il signifie seulement qu'il faut prendre en compte les degrés de liberté qui tiennent compte du mouvement relatif éventuel des atomes dans la molécule. La tentative de l'estimation quantitative de ces degrés de liberté dans le cadre de la statistique classique est incapable de l'accorder à l'expérience. Et, en général, voici pourquoi.

Les mouvements relatifs des atomes, dans le cas de faibles déplacements dont la molécule est généralement le siège, peuvent être décrits avec une précision suffisante en admettant que les atomes sont liés par des forces quasi élastiques. C'est pourquoi à chaque degré de liberté correspond l'énergie cinétique $kT/2$ et l'énergie potentielle $kT/2$. Ainsi, l'énergie moyenne totale est proportionnelle à la température; on en tire qu'à volume constant la capacité calorifique est constante. L'expérience montre d'une manière probante qu'il n'en est pas ainsi et que la capacité calorifique croît avec la température.

Ces paradoxes de la physique statistique classique n'ont été expliqués que par l'exploration des effets quantiques.

Problèmes du chapitre 6

1. En partant de l'expression de l'énergie libre du gaz monoatomique parfait, calculer le travail qu'il réalise dans la transformation isotherme en se détendant de V_1 à V_2.

Solution. D'après le sens thermodynamique de l'énergie libre

$$A = F_1 - F_2.$$

En utilisant l'expression (31.9), on obtient

$$A = -RT\frac{M}{\mu}\left[\ln V_1 + \frac{3}{2}\ln T + \ln (2\pi m_0 ke)^{3/2}\right] +$$

$$+RT\frac{M}{\mu}\left[\ln V_2 + \frac{3}{2}\ln T + \ln (2\pi m_0 ke)^{3/2}\right] = RT\frac{M}{\mu}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

2. En partant de l'expression de l'entropie d'un gaz monoatomique parfait trouver la liaison entre la température et le volume dans la transformation adiabatique.

Solution. Dans la transformation adiabatique l'entropie ne change pas; on a donc

$$0 = S_1 - S_2 = \frac{M}{\mu}R\left[\ln V_1 + \frac{3}{2}\ln T_1 + \ln (2\pi m_0 ke)^{3/2}\right] -$$

$$-\frac{M}{\mu}R\left[\ln V_2 + \frac{3}{2}\ln T_2 + \ln (2\pi m_0 ke)^{3/2}\right]$$

ou

$$\ln V_1 + {}^3/_2 \ln T_1 = \ln V_2 + {}^3/_2 \ln T_2.$$

i.e.

$$V_1 T_1^{3/2} = V_2 T_2^{3/2}.$$

3. Calculer pour un gaz réel la liaison entre la température et le volume dans la transformation adiabatique.

Solution. La condition d'adiabaticité $S = \text{const}$ permet d'obtenir à l'aide de (42.10)

$$\frac{i}{2}\ln T + \ln V - \frac{M}{\mu}\frac{b}{V} = \text{const}$$

ou, après le calcul de l'exponentielle,

$$T^{i/2} V e^{-\frac{M}{\mu}\frac{b}{V}} = \text{const}.$$

Puisque, par hypothèse, $Mb/(\mu V) \ll 1$, en se bornant à deux premiers termes du développement de l'exponentielle en série, on peut écrire

$$T^{i/2} V \left(1 - \frac{M}{\mu}\frac{b}{V}\right) = \text{const}$$

ou, finalement,

$$T^{i/2}\left(V - \frac{M}{\mu}b\right) = \text{const}.$$

Ainsi, en vertu de l'équation de Van der Waals, le gaz se comporte comme si son volume libre est plus petit que celui du récipient du volume quadruplé de toutes les molécules qui le composent.

PARTIE III

STATISTIQUE QUANTIQUE DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE

CHAPITRE 7

GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

§ 44. Propriétés quantiques du rayonnement

Vers la fin du XIX^{e} siècle on a établi que la nature de la lumière est électromagnétique, ondulatoire; au début du XX^{e} siècle il devient clair que pour expliquer toute une série de phénomènes il faut également recourir au concept des quasi-particules de la lumière appelées *photons*. Les propriétés quantiques du rayonnement électromagnétique se manifestent dans son interaction avec la matière (par absorption, émission, etc.) et se traduisent par la transmission de l'énergie et de l'impulsion de l'onde à la matière, réalisée par portions finies. Ainsi, l'énergie de la lumière de fréquence ν (de longueur d'onde déterminée λ) est absorbée et émise par portions ou quanta dont l'énergie est donnée par la formule

$$\varepsilon = 2\pi\hbar\nu, \tag{44.1}$$

où $\hbar = 1{,}06 \cdot 10^{-34}$ J·s $= 1{,}06 \cdot 10^{-27}$ erg·s est la constante de Planck. En établissant la théorie du rayonnement du corps noir Planck s'est rendu compte pour la première fois de la nécessité d'introduire la notion des quanta. Par la suite elle a été confirmée par de nombreux autres effets optiques tels que l'effet photo-électrique, le rayonnement des atomes et des molécules, etc.

D'après la relation connue d'Einstein déjà utilisée au chapitre 5, l'énergie est associée à la masse:

$$\varepsilon = mc^2. \tag{44.2}$$

Ainsi, si on compare à un quantum d'énergie lumineuse l'idée d'une particule lumineuse appelée photon, la vitesse de propagation de la lumière (célérité) étant c, l'impulsion du photon

$$p = mc = \varepsilon/c.$$

En portant dans cette relation l'énergie du photon d'après (44.1), on obtient

$$p = 2\pi\hbar\nu/c = 2\pi\hbar/\lambda = k\hbar, \tag{44.3}$$

où

$$k = 2\pi/\lambda \tag{44.4}$$

est ce qu'on appelle le *nombre d'onde* du photon.

Notons que *les propriétés quantiques du rayonnement se manifestent pas tant par le fait que les ondes électromagnétiques doivent être considérées comme un flux de particules (de photons) que par la prise en compte du fait que l'onde échange avec la matière des portions finies d'énergie et d'impulsion conformément aux formules* (44.1) *et* (44.3).

§ 45. Propriétés ondulatoires des particules

Toute une série de faits empiriques nous prouve que les propriétés corpusculaires sont propres non seulement aux ondes, en particulier à la lumière, mais aussi, à l'inverse, les particules possèdent les propriétés des ondes. Il se peut que la confirmation la plus brillante de cette affirmation émise pour la première fois par Louis de Broglie en 1923 soit la diffraction des électrons.

On sait que lorsque les ondes traversent un diaphragme (fente) sur un écran placé loin de la fente derrière une lentille convergente on observe l'alternance des intensités maximales et minimales sous la forme de bandes. Toutes les bandes correspondant aux intensités maximales, à l'exception de la bande centrale, tombent dans le domaine de l'ombre géométrique.

Supposons qu'une onde lumineuse monochromatique plane tombe normalement à la fente, i.e. le long de la direction choisie pour direction de l'axe des z; dans cette onde le vecteur intensité du champ électrique $\mathbf{E}$ est décrit par l'expression

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz),$$

où $\mathbf{E}_0$ est l'amplitude du vecteur intensité, $\omega = 2\pi\nu$ la fréquence angulaire ou pulsation, $k = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde.

L'équation de l'onde peut s'écrire également sous une forme complexe:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - kz)}.$$

La théorie de la diffraction enseigne que la direction φ vers le premier minimum de la figure de diffraction est déterminée par la relation

$$\sin\varphi = \lambda/a, \tag{45.1}$$

où a est la largeur de la fente. Cette relation peut être expliquée de la façon suivante. Après la diffraction dans la direction de φ le rayon *2* passant par le milieu de la fente (fig. 7.1) enregistre une différence de marche

$$\Delta = \frac{a}{2}\sin\varphi$$

par rapport au rayon *1* qui passe par le bord de la fente. Si la condition (45.1) est observée, la différence de marche Δ conditionne le déphasage entre les rayons, égal à π, et donc, en frappant l'écran, les rayons atténuent les uns les autres. On établit sans peine que si la direction de φ satisfait à la condition (45.1), tous les rayons forment des couples qui atténuent les uns les autres. En effet, on peut faire correspondre au rayon *1'* (fig. 7.1) le rayon *2'* passant à la même distance du rayon *2* à laquelle le rayon *1'* passe par rapport au rayon *1*. Le déphasage entre eux vaut également π. Ainsi, tous les rayons s'atténuent réciproquement et la direction de φ correspond réellement au minimum d'intensité. La courbe inférieure de la figure 7.1 visualise la répartition de l'intensité de la lumière sur l'écran en fonction de l'angle φ.

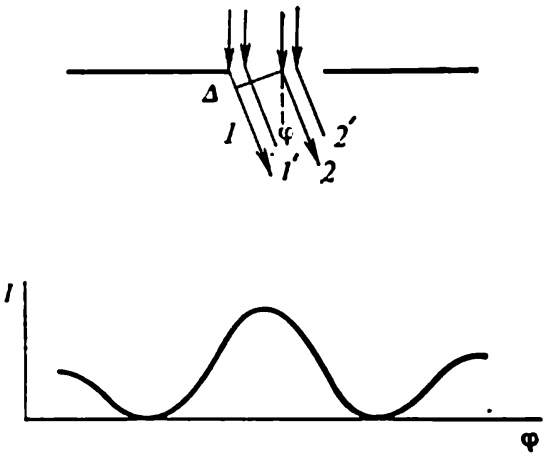


Fig. 7.1

Dans le cas de la diffraction sur deux fentes la répartition de l'intensité est différente, elle ne coïncide pas avec la somme des intensités ayant lieu pour chaque fente prise séparément.

Dans leurs expériences, Davisson et Germer (1927) ont découvert pour la première fois que les électrons reflétés par des cristaux subissent aussi la diffraction. Par la suite, Fabricant, Souchkine et Biberman ont observé une diffraction pour l'intensité si faible du flux des électrons que l'interaction entre eux était impossible et que chaque électron était diffracté séparément. Le phénomène de diffraction des électrons est en contradiction flagrante avec leur représentation habituelle en tant que particules classiques. Cette contradiction se révèle avec une évidence particulière dans l'expérience de la diffraction sur deux fentes. Le fait que la figure de diffraction diffère de celle qui s'obtient dans le cas d'une seule fente, est lié au passage de l'onde simultanément par les deux fentes et à l'interférence de ces deux tronçons entre eux. Du point de vue de la théorie classique, l'électron passe soit par l'une, soit par l'autre fente et il est parfaitement incompréhensible pourquoi en passant par une fente, l'électron subit l'influence de la fente voisine par laquelle il n'a pas passé.

Pour expliquer cet effet, ainsi que bien d'autres, il a fallu renoncer à la mécanique classique et passer à la mécanique quantique ou ondulatoire. Lorsqu'on tient compte des propriétés ondulatoires, à chaque particule, en particulier à un électron, on fait correspondre

une certaine onde. Si on se limite aux particules se trouvant dans un puits de potentiel infiniment profond de volume V assez grand, à chaque particule on peut faire correspondre une onde de de Broglie qui s'écrit

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\omega t - \mathbf{kr})}. \tag{45.2}$$

La fréquence ω de l'onde et son vecteur d'onde $\mathbf{k}$ s'obtiennent par inversion des formules (44.1) et (44.3) déterminant les propriétés corpusculaires des ondes. On a donc

$$\omega = \varepsilon/\hbar, \tag{45.3}$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar, \tag{45.4}$$

où ε est l'énergie de la particule, $\mathbf{p}$ son impulsion. Le sens physique de l'onde Ψ qui décrit le comportement de la particule consiste en ce que la quantité

$$dW = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \, d\tau \tag{45.5}$$

est égale à la probabilité de découvrir la particule dans le volume $d\tau$ au voisinage du point de rayon vecteur $\mathbf{r}$ à l'instant t. Pour la particule se trouvant dans le puits de potentiel on trouve de (45.5) à l'aide de (45.2) que

$$dW = d\tau/V,$$

i.e. les probabilités de la présence de la particule en tout point sont les mêmes.

L'expérience de diffraction s'explique par le fait que lorsque l'onde de de Broglie de l'électron libre tombe sur la fente et subit la diffraction, dans certaines directions son intensité (i.e. la probabilité de découvrir l'électron) est maximale, et dans d'autres directions elle est minimale.

Ainsi, *les particules possèdent des propriétés ondulatoires pour la description desquelles il est nécessaire, en particulier, de faire correspondre à chaque particule se trouvant dans un puits de potentiel infiniment profond de grand volume V, une onde de de Broglie* (45.2) *de fréquence et de vecteur d'onde déterminés par les formules* (45.3) *et* (45.4).

§ 46. Quantification du rayonnement

Le rayonnement électromagnétique existe dans une cavité à parois conductrices idéales (enceinte métallique) sous forme d'ondes stationnaires de fréquences déterminées. La fréquence d'une onde est déterminée à partir de la condition qu'à la frontière avec la paroi il doit y avoir un nœud d'un champ électrique (le champ électrique est nul), puisque dans le cas contraire un fort courant parcourt la paroi et l'onde s'amortit rapidement sous l'effet des pertes de Joule.

Soit, par exemple, une boîte métallique rectangulaire de côtés a, b et c choisis respectivement pour les directions des x, y, z du système de coordonnées rectangulaire (fig. 7.2). Si une onde progressive d'intensité

$$E_1 = E_0 e^{-i(\omega t - k_x x)}$$

se propage le long de l'axe des x, elle engendre après la réflexion par la paroi de la boîte une onde progressive inverse

$$E_2 = E_0 e^{-i(\omega t + k_x x + \alpha)},$$

où α est l'angle caractéristique du déphasage produit par la réflexion. Les interférences de E_1 et E_2 donnent une onde stationnaire

$$E = E_1 + E_2 =$$

$$= E_0 e^{-i\omega t} (e^{ik_x x} + e^{-ik_x x - i\alpha}) =$$

$$= 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos\left(k_x x + \frac{\alpha}{2}\right).$$

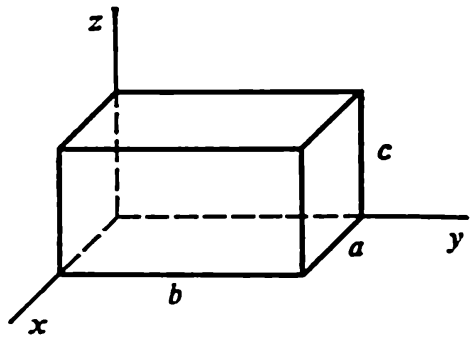


Fig. 7.2

Supposons que l'origine des coordonnées est choisie telle que la première paroi perpendiculaire à l'axe des x se trouve pour $x = 0$ et la deuxième, pour $x = a$; on doit alors avoir les conditions suivantes:

$$E|_{x=0} = 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos\frac{\alpha}{2} = 0,$$

$$E|_{x=a} = 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos\left(k_x a + \frac{\alpha}{2}\right) = 0.$$

La première condition permet de calculer l'angle α. Etant donné que $\cos(\alpha/2) = 0$, on a $\alpha = \pi$. La deuxième condition entraîne l'égalité

$$\cos\left(k_x a + \frac{\pi}{2}\right) = -\sin(k_x a) = 0,$$

i.e.

$$k_x = \frac{\pi}{a} m_x, \tag{46.1}$$

où m_x est un nombre entier arbitraire, $m_x = 1, 2, \ldots$ De la sorte, les nombres d'onde k_x ne sont pas tous possibles, mais seulement ceux qui satisfont à la condition (46.1). En utilisant la liaison du nombre d'onde avec la longueur d'onde, on trouve que les longueurs d'onde possibles sont seulement celles qui satisfont à la relation

$$m_x \frac{\lambda}{2} = a,$$

i.e. la longueur du côté de la boîte doit comprendre un nombre entier de demi-ondes.

D'une façon analogue, si l'onde progressive se propage le long de l'axe de y, l'onde stationnaire qui s'établit est telle que

$$k_y = \frac{\pi}{b} m_y, \tag{46.2}$$

où m_y prend également des valeurs entières arbitraires, $m_y = 1, 2, \ldots$ Il en est de même pour l'onde se propageant suivant l'axe des z:

$$k_z = \frac{\pi}{c} m_z \tag{46.3}$$

($m_z = 1, 2, \ldots$). Enfin, dans le cas général, lorsque l'onde se propage dans une direction arbitraire définie par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ à composantes $\{k_x, k_y, k_z\}$, il s'établit une onde stationnaire pour laquelle les composantes du vecteur d'onde satisfont aux trois conditions (46.1), (46.2) et (46.3). Puisque la longueur d'onde est associée au vecteur d'onde par la relation $2\pi/\lambda = |\mathbf{k}|$, on obtient pour des longueurs d'onde possibles le résultat suivant:

$$\lambda = 2\left(\sqrt{\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2}}\right)^{-1}.$$

Pour plusieurs raisons il est plus commode d'envisager non pas les ondes stationnaires, mais les ondes progressives telles qu'elles vérifient, en particulier, les relations importantes (44.1) et (44.3). Bien que chaque onde stationnaire se compose de deux ondes progressives se propageant l'une à la rencontre de l'autre, leurs amplitudes sont égales entre elles et de ce fait ces ondes ne peuvent pas être considérées comme indépendantes. Ainsi, le nombre de paires des ondes progressives est égal au nombre d'ondes stationnaires éventuelles. Il serait commode d'admettre que les amplitudes des ondes progressives sont indépendantes l'une de l'autre, mais alors le nombre de variables indépendantes décrivant les oscillations électromagnétiques dans la boîte, i.e. d'amplitudes E_0 correspondant à chaque valeur du vecteur $\mathbf{k}$, devient deux fois plus grand qu'il ne doit l'être. Pour faire face à cette situation on procède de la façon suivante. On admet que sur la longueur du côté de la boîte se range un nombre entier d'ondes et non pas de demi-ondes, comme c'est le cas dans la réalité, i.e. au lieu de (46.1), (46.2) et (46.3) on utilise les relations

$$k_x = (2\pi/a)\, m_x, \quad k_y = (2\pi/b)\, m_y, \quad k_z = (2\pi/c)\, m_z. \tag{46.4}$$

Ainsi le nombre de longueurs d'onde éventuelles devient deux fois plus petit, mais maintenant on peut admettre que les amplitudes des ondes progressives correspondantes sont indépendantes,

puisque dans ces conditions se conserve le nombre correct de variables indépendantes. Au fond, dans cette méthode deux ondes stationnaires à λ voisines, associées à deux valeurs de k [par exemple, $k_x = (\pi/a)\, 2m_x$, $k_y = 0$, $k_z = 0$ et $k_x = (\pi/a)\,(2m_x + 1)$, $k_y = 0$, $k_z = 0$], sont remplacées par deux ondes progressives se déplaçant dans des directions opposées, de même valeur de $\mathbf{k}$ [$k_x = (2\pi/a)\, m_x$, $k_y = 0$, $k_z = 0$], mais aux amplitudes indépendantes. Si les côtés de la cavité dépassent sensiblement la longueur des ondes qui nous intéressent, une telle substitution n'amène pas une erreur importante. Etant donné que finalement nous nous intéressons au rayonnement dans un espace illimité, dans les résultats définitifs il faut passer à la limite pour les côtés a, b, c tendant vers l'infini ; alors, la justification du passage des ondes stationnaires aux ondes progressives ne sera déjà plus approximative, elle sera exacte.

Il découle de ce qui vient d'être dit que le champ électromagnétique existant dans la boîte peut être mis sous la forme d'une somme, en général infinie, des ondes stationnaires de fréquences déterminées. Si la boîte est assez grande, le champ se réduit à la somme des ondes progressives. La fréquence des oscillations électromagnétiques étant liée à la longueur d'onde par la relation $\omega = 2\pi c/\lambda = |\mathbf{k}|\, c$, la prise en considération de (46.4) rend possibles les fréquences des ondes progressives définies par la formule

$$\omega = 2\pi c \sqrt{\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2}}. \tag{46.5}$$

Du point de vue mathématique, ce résultat est une conséquence du théorème de Fourier ; il est valable aussi bien dans la théorie classique que dans la théorie quantique.

Considérons maintenant l'apport de la mécanique quantique. L'énergie de l'onde progressive monochromatique étant transmise par portions finies ou quanta, il faut conclure que l'énergie totale de l'onde comporte un nombre entier de ces quanta, i.e.

$$\varepsilon = 2\pi\hbar\nu n = \hbar\omega n, \tag{46.6}$$

où $n = 1, 2, \ldots$ En toute rigueur, (46.6) concerne seulement cette partie de l'énergie qui peut être retirée ou transmise à l'onde, et on peut supposer qu'il existe encore une énergie ε_0 qui est liée à l'onde mais ne participe pas à l'échange. Pour simplifier, négligeons ε_0 dans ce qui suit en admettant que (46.6) définit l'énergie totale.

Puisque l'énergie d'une onde monochromatique isolée prend d'après (46.6) des valeurs discrètes, alors que toutes les autres valeurs de l'énergie sont impossibles, ceci signifie que d'après la théorie quantique l'amplitude d'une onde plane n'est pas arbitraire ; elle doit être telle que l'équation (46.6) soit satisfaite. Les nombres m_x, m_y, m_z déterminant le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ s'appellent *nombres quantiques* de l'onde progressive. Supposons que ces nombres pren-

nent des valeurs concrètes $m_{x\alpha}$, $m_{y\alpha}$, $m_{z\alpha}$, par exemple $m_{x\alpha} = 2$, $m_{y\alpha} = 5$, $m_{z\alpha} = 3$; alors il leur correspond les fréquences ω_α qui se calculent d'après la formule (46.5). L'énergie ε_α d'une onde plane de cette fréquence peut avoir la valeur calculée d'après la formule (46.6) avec $\omega = \omega_\alpha$ et une certaine valeur du nombre n que nous noterons n_α, i.e.

$$\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha n_\alpha.$$

Par conséquent, *l'onde progressive à laquelle nous attribuons l'indice* α *est donnée par trois nombres quantiques* $m_{x\alpha}$, $m_{y\alpha}$, $m_{z\alpha}$ *qui déterminent son vecteur d'ondes et par le nombre* n_α *appelé nombre d'occupation qui caractérise son énergie* (*amplitude*). Ce même résultat peut être interprété en partant de la notion des corpuscules (particules) du rayonnement ou photons. De ce point de vue chaque onde progressive est une collection de photons. Chaque photon possède une impulsion $\mathbf{p}$ qui en vertu des formules (45.4) et (46.4) a pour composantes

$$\begin{aligned} p_{x\alpha} &= \hbar k_{x\alpha} = \hbar\,(2\pi/a)\,m_{x\alpha}, \\ p_{y\alpha} &= \hbar k_{y\alpha} = \hbar\,(2\pi/b)\,m_{y\alpha}, \\ p_{z\alpha} &= \hbar k_{z\alpha} = \hbar\,(2\pi/c)\,m_{z\alpha}. \end{aligned} \tag{46.7}$$

§ 47. Principe d'indiscernabilité

La représentation d'une onde progressive sous la forme d'un certain nombre de quanta possède une propriété importante qui peut être facilement expliquée sur l'exemple suivant.

Supposons qu'on verse dans un verre de l'eau ou on la retire à l'aide d'une puisette de capacité déterminée. Il est clair que la quantité totale de l'eau est un nombre entier de volumes de la puisette; on peut donc dire que le verre contient n (n est un entier) puisettes ou « particules » de l'eau. En puisant de l'eau on peut retirer une, deux ou même toutes les n « particules ». Toutefois, les particules de l'eau se distinguent dans un sens des particules classiques ordinaires. En effet, bien qu'un verre contienne n particules, elles sont impersonnelles, i.e. il est impossible de les numéroter de façon qu'en les puisant on puisse affirmer que la particule extraite porte le numéro donné, qu'elle est, par exemple, la troisième. Ainsi, *en parlant des photons comme des particules, il convient de ne pas perdre de vue qu'ils sont indiscernables entre eux.*

Dans les différentes applications statistiques l'indiscernabilité des particules présente un intérêt spécial. Pour rendre la question plus claire, considérons d'abord un verre rempli de particules réelles, de billes par exemple. Si on secoue le verre, les billes changent leur position sans changer leur nombre total; on obtient un nouvel état, puisque certaines billes se sont déplacées pour prendre la position

des autres. En secouant un verre rempli d'eau on ne peut pas parler d'un nouvel état, la partition elle-même de l'eau en « particules » étant conventionnelle.

§ 48. Nombre d'états d'une particule quantique dans un élément de volume de l'espace des phases (espace μ)

La notion des photons permet de les considérer dans une cavité comme un gaz parfait de particules quantiques se trouvant dans un volume fermé. Tenons maintenant compte de ce que les états du photon ne sont pas tous possibles. En effet, l'impulsion d'une particule classique placée dans un puits de potentiel infiniment profond peut être quelconque, alors qu'un photon n'admet que les valeurs de l'impulsion correspondant aux formules (46.7). Cette différence devient plus manifeste lorsqu'on examine l'espace des impulsions. Pour les particules classiques tout vecteur dans cet espace définit les valeurs possibles de l'impulsion; or, d'après (46.7) les photons n'admettent que les vecteurs dont les composantes suivant les axes sont des nombres entiers, multiples des mêmes grandeurs, et notamment: $2\pi\hbar/a$ pour l'axe p_x, $2\pi\hbar/b$ pour l'axe p_y et $2\pi\hbar/c$ pour l'axe des p_z (fig. 7.3). Ainsi, les extrémités des vecteurs de l'impulsion du photon forment dans l'espace des impulsions un réseau rectangulaire. A chaque vecteur de réseau, i.e. à chacun de ses nœuds, correspond un parallélépipède élémentaire de volume

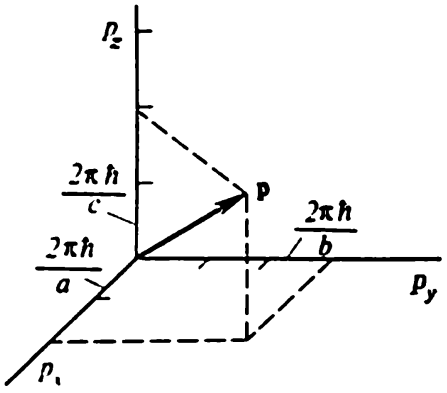


Fig. 7.3

$$\Delta\Omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{2\pi\hbar}{a} \cdot \frac{2\pi\hbar}{b} \cdot \frac{2\pi\hbar}{c} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}. \qquad (48.1)$$

Bien que le volume $\Delta\Omega$ soit fini, du point de vue de nos idées macroscopiques courantes, il est très petit. Ainsi, dans une enceinte cubique de dimension $a = 1$ cm le côté $\Delta\Omega$ est égal à $2\pi\hbar/a$, i.e. il est de l'ordre de $6{,}6 \cdot 10^{-27}$ g·cm·s^{-1}. Les photons présentant cette différence d'impulsion se distinguent peu en longueur d'onde, et notamment

$$\Delta\lambda = \Delta\left(\frac{2\pi\hbar}{p}\right) = -\frac{(2\pi\hbar)^2}{p^2}\frac{\Delta p}{2\pi\hbar} = -\frac{\lambda^2}{a}.$$

Ceci correspond à la différence relative des longueurs d'onde

$$|\Delta\lambda/\lambda| = \lambda/a.$$

Même pour les ondes lumineuses de la gamme infrarouge ($\lambda \sim 1$ à 10 μm) on obtient une grandeur très petite (10^{-4} à 10^{-5}). Il convient de noter que les deux longueurs d'onde choisies ne sont pas voisines, de sorte que la différence entre les longueurs d'onde voisines est encore beaucoup plus petite. Ainsi, bien qu'en fait les impulsions et les longueurs d'onde des photons qui leur correspondent soient discrètes, du point de vue macroscopique on peut les considérer comme des grandeurs pratiquement continues.

On se demande alors quel nombre d'états revient à un élément de volume de l'espace des impulsions $d\Omega$, qui, tout en étant considéré comme infiniment petit du point de vue de nos notions macroscopiques, est en fait bien supérieur à $\Delta\Omega$. Le nombre d'états cherché dG est égal au nombre des vecteurs de l'impulsion qui se terminent en $d\Omega$ et sa valeur approchée est donnée par le quotient de $d\Omega$ par $\Delta\Omega$:

$$dG = \frac{d\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} V. \tag{48.2}$$

Ce résultat est d'autant plus exact que $d\Omega$ est plus grand par rapport à $\Delta\Omega$. La relation (48.2) peut également être interprétée d'une autre façon. La quantité $d\gamma = d\Omega V$ est un élément de volume de l'espace des phases. L'expression (48.2) peut être mise sous la forme

$$dG = d\gamma/(2\pi\hbar)^3, \tag{48.3}$$

d'où l'on tire que *le nombre d'états qui revient à un élément de volume de l'espace des phases est défini par la formule* (48.3).

On montre sans peine que le résultat mentionné est d'un caractère très général. Considérons, par exemple, la partie dV du volume total du récipient et le volume précédent de l'espace des impulsions $d\Omega$. Il leur correspond le volume de phase

$$d\gamma = d\Omega\, dV$$

différant du volume précédent. Combien d'états reviennent à $d\gamma$? La nouvelle partie dV de l'espace doit être considérée comme un nouveau récipient à parois de dimensions plus petites. En vertu de (48.1) dans ce récipient la maille élémentaire a une autre dimension, plus grande, à savoir:

$$\Delta\Omega = \frac{(2\pi\hbar)^3}{dV}.$$

Le nombre d'états s'avère égal à

$$dG = \frac{d\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{d\Omega\, dV}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{d\gamma}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Dans le nouvel élément du volume de phase le nombre d'états est plus petit que dans le précédent, du fait que dV est plus petit que V.

Par contre, dans V le nombre de petits volume dV est égal à V/dV, de sorte que le nombre total d'états reste le même dans ce mode de calcul.

§ 49. Quantification dans le cas des particules

Considérons les particules qui se trouvent dans un puits de potentiel. Le comportement des particules doit être décrit de façon exacte compte tenu de la mécanique quantique. On établit alors qu'il existe une analogie avec les propriétés du rayonnement. Comme nous l'avons déjà dit au § 45, à chaque particule libre on fait correspondre une onde de de Broglie, i.e. une onde monochromatique. Dans un puits de potentiel infiniment profond apparaissent des ondes stationnaires, la longueur du côté du puits pouvant comporter un nombre entier de demi-ondes. Tout comme dans le cas du rayonnement, il s'avère plus commode de remplacer les ondes stationnaires par des ondes progressives et, pour conserver le nombre correct de variables indépendantes, d'admettre la possibilité des ondes indépendantes se déplaçant dans le sens inverse, sous la condition que la longueur du côté du puits puisse comporter un nombre d'ondes entier. Autrement dit, pour les particules, tout comme pour les ondes, on a les relations (46.7) définissant les valeurs possibles des composantes de l'impulsion. Elles vérifient également la formule (48.3) déterminant le nombre d'états par unité de volume de l'espace des phases.

La mécanique classique donne la relation entre l'impulsion et l'énergie de la particule: $\varepsilon = p^2/(2m_0)$, de sorte que les valeurs possibles de l'énergie sont égales à

$$\varepsilon = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_0}\left[\left(\frac{m_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{m_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{m_z}{c}\right)^2\right]. \qquad (49.1)$$

La mécanique quantique aboutit à une conclusion imprévue du point de vue des notions classiques. Il s'avère que *les particules réelles identiques, tout comme les photons, obéissent au principe d'indiscernabilité*. Ce fait confirmé par l'expérience traduit les propriétés ondulatoires des particules.

Toutes les particules existant dans la nature forment deux groupes qui diffèrent en principe. Elles sont classifiées d'après le moment cinétique intrinsèque qui initialement, et comme on l'a établi par la suite, d'une façon trop simplifiée était envisagé comme le moment cinétique de la rotation de la particule sur son axe. Or, pour certaines particules la projection du moment sur un axe arbitraire peut prendre seulement des valeurs demi-entières de la constante de Planck $\hbar$, et pour les autres seulement des valeurs entières. Ainsi, pour les électrons il n'existe que deux valeurs du moment cinétique intrinsèque ou du *spin*, à savoir: $+\hbar/2$ et $-\hbar/2$, et pour

les photons $+\hbar$ et $-\hbar$. Les particules à spin demi-entier s'appellent particules de Fermi ou *fermions*, et celles dont le spin est entier, particules de Bose ou *bosons*.

Leur différence de principe consiste en ce que *les fermions obéissent au principe de Pauli d'après lequel dans l'état caractérisé par des valeurs déterminées des nombres quantiques et du spin ne peut se trouver qu'une seule particule.* Ainsi, dans l'état caractérisé par certaines valeurs des nombres quantiques m_x, m_y, m_z, i.e. dans l'état à impulsion donnée, ne peuvent se trouver que deux électrons différant par le spin qui pour l'un vaut $+\hbar/2$ et pour l'autre $-\hbar/2$. *Les bosons n'obéissent pas au principe de Pauli et dans chaque état leur nombre peut être quelconque.*

CHAPITRE 8

DISTRIBUTION GRAND-CANONIQUE

§ 50. Distribution canonique en statistique quantique

En statistique classique la distribution de Gibbs, ou comme on l'appelle, la *distribution canonique*, est de la forme

$$dW = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}\, d\Gamma.$$

Elle donne la probabilité pour le système de se trouver dans l'un des états décrits par le point dans un élément de volume de l'espace des phases $d\Gamma$.

En mécanique quantique un système peut également occuper des états distincts d'énergie différente, mais à la différence de la mécanique classique, ces états sont *discrets*, i.e., par exemple, il existe un état d'énergie $\mathcal{E}_1$ et un état d'énergie $\mathcal{E}_2$, mais il n'existe pas d'états d'énergie intermédiaire entre $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$.

Dans ce qui suit nous envisagerons seulement les systèmes du type d'un gaz parfait, i.e. les collections des particules dont on peut négliger l'interaction de force. Ces systèmes sont assez simples, de façon qu'on peut obtenir un résultat définitif sous une forme peu compliquée; d'autre part, le modèle d'un gaz parfait présente souvent une bonne approche des systèmes physiques réels.

Dans le cas d'un gaz parfait, notre affirmation acquiert une évidence particulière. Notons ε_1, ε_2, ... les énergies des états des particules isolées et n_1, n_2, ... les nombres d'occupation de ces états, i.e. le nombre de particules se trouvant dans cet état. Pour l'énergie du système tout entier on peut écrire

$$\mathcal{E}_\nu = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots,$$

où $\mathcal{E}_\nu$ est l'énergie du système à l'état de numéro ν, dans lequel n_1 particules possèdent une énergie ε_1, n_2 l'énergie ε_2, etc. De la sorte,

les états du système dans son ensemble peuvent être numérotés en indiquant tous les nombres d'occupation

$$\nu = \{n_1, n_2, \ldots\},$$

et en passant d'un état à un autre l'énergie prend les valeurs qui se distinguent d'un nombre entier des grandeurs ε_1, ε_2, etc.

L'extension de la distribution de Gibbs à la mécanique quantique se ramène à l'affirmation que la probabilité de l'état ν d'énergie $\mathcal{E}_\nu$ vaut

$$W_\nu = e^{(F^* - \mathcal{E}_\nu)/(kT)}. \tag{50.1}$$

Ici F^* est l'*énergie libre du système quantique*. Elle est déterminée par la condition de normalisation, i.e. par la condition que la probabilité pour le système de se trouver dans l'un de tous les états est égale à l'unité:

$$\sum_\nu W_\nu = 1. \tag{50.2}$$

Puisque (50.2) entraîne que

$$\sum_\nu e^{(F^* - \mathcal{E}_\nu)/(kT)} = e^{F^*/(kT)} \sum_\nu e^{-\mathcal{E}_\nu/(kT)} = 1,$$

en introduisant la notion de la somme statistique

$$Z^* = \sum_\nu e^{-\mathcal{E}_\nu/(kT)}, \tag{50.3}$$

on peut écrire

$$F^* = -kT \ln Z^*. \tag{50.4}$$

Ainsi, *si on connaît la structure du système, i.e. si on connaît les énergies $\mathcal{E}_\nu$ de tous ses états éventuels, à l'aide de* (50.3) *on peut calculer la somme statistique et ensuite, d'après* (50.4), *trouver l'énergie libre de ce système.*

Les formules (50.1) et (50.3) sont analogues aux expressions (30.5) et (30.6), tout en présentant une différence essentielle définie par deux faits.

Premièrement, en mécanique classique les états du système forment une suite continue, i.e. en termes de la théorie des probabilités, l'état du système (plus exactement l'énergie de l'état) est une variable aléatoire continue, alors qu'en mécanique quantique les états sont discrets.

Deuxièmement, la mécanique quantique tient compte du principe d'indiscernabilité, et pour les fermions, encore du principe de Pauli.

Ainsi, l'énergie libre F^*, calculée d'après la mécanique quantique, ne coïncide pas avec l'énergie libre F calculée d'après la méthode classique. Cette différence reflète, d'une part, le désaccord réel dû à ce qu'en fait ce sont les lois de la mécanique quantique qui sont

exactes, alors que les lois classiques ne sont qu'une approximation de la réalité qui à l'échelle des microparticules est loin d être toujours justifiée. D'autre part, il existe des systèmes où la prise en compte du principe d'indiscernabilité et du principe de Pauli n'est pas essentielle. Comme dans la plupart des cas les systèmes présentant un intérêt pratique se composent d'un très grand nombre de particules microscopiques, de sorte que le nombre d'états éventuels est énorme et la différence entre les états proches est très petite, on peut admettre avec une grande précision que leur distribution est continue. Il est clair qu'une liaison doit alors exister entre les distributions de Gibbs classique et quantique, ainsi qu'entre les énergies libres F^* et F. Cette liaison sera établie par la suite sur les exemples des systèmes concrets de bosons et de fermions; pour le moment, décrivons seulement l'astuce utilisé à cet effet, ainsi que la conséquence importante qui en découle.

Ainsi, supposons que les états du système sont discrets, et la prise en compte du principe de Pauli et du principe d'indiscernabilité est sans importance. Chaque état éventuel du système est représenté par un point dans l'espace des phases Γ. Lorsque la distribution est discrète, ces points se trouvent à une certaine distance les uns des autres. Désignons par g_Γ le nombre d'états discrets par unité de volume de l'espace Γ et appelons g_Γ densité d'états dans l'espace Γ. Alors, par élément de volume $d\Gamma$, on a

$$dG = g_\Gamma \, d\Gamma \tag{50.5}$$

états.

Supposons que l'élément $d\Gamma$ choisi est si petit que la probabilité de tous les états qui lui appartiennent est pratiquement la même. Etant donné que d'après la distribution de Gibbs la probabilité dépend de l'énergie, il suffit à cet effet que les énergies de tous les états qui figurent dans $d\Gamma$ se distinguent de la quantité sensiblement inférieure à kT. Supposons également que malgré la petitesse du volume $d\Gamma$ choisi, le nombre d'états discrets correspondants est assez grand; alors, la somme statistique (50.3) peut se calculer de la façon suivante.

Divisons tous les états représentés par des points dans l'espace Γ en groupes appartenant aux volumes $d\Gamma_i$ et réalisons la sommation en deux étapes: d'abord, sur les états à l'intérieur des volumes isolés $d\Gamma_i$ $(\sum_{d\Gamma_i})$, puis sur les résultats obtenus pour des volumes différents, i.e. écrivons

$$Z^* = \sum_i \Big(\sum_{d\Gamma_i} e^{-\mathcal{E}/(kT)} \Big).$$

Le calcul de la somme entre parenthèses est bien simple. En effet, par hypothèse, la valeur de l'exponentielle pour tous les termes de cette somme est la même, de sorte que la valeur de la somme est

égale à cette quantité multipliée par le nombre de termes de la somme, i.e. par le nombre d'états dans le volume $d\Gamma_i$, ou, compte tenu de (50.5),

$$\sum_{d\Gamma_i} e^{-\mathcal{E}/(kT)} = e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_\Gamma \, d\Gamma.$$

Ainsi,

$$Z^* = \sum_{\nu} e^{-\mathcal{E}/(kT)} = \sum_{i} e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_\Gamma \, d\Gamma_i.$$

Le calcul de la deuxième somme sur les différents éléments $d\Gamma_i$ n'est rien d'autre que l'intégration sur $d\Gamma$, de façon que

$$Z^* = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_\Gamma \, d\Gamma. \tag{50.6}$$

On voit que l'expression (50.6) se distingue de l'intégrale statistique (30.8)

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} \, d\Gamma$$

par le facteur g_Γ. g_Γ étant une constante *), il vient

$$Z^* = g_\Gamma Z. \tag{50.7}$$

Maintenant, pour l'énergie libre on obtient

$$F^* = -kT \ln Z^* = -kT \ln Z - kT \ln g_\Gamma = F - kT \ln g_\Gamma. \tag{50.8}$$

Cette dernière formule montre que l'énergie libre définie d'après (50.4) ne coïncide pas avec l'énergie libre obtenue par la méthode classique d'après (30.7). Cette différence intervient-elle dans la détermination des grandeurs observées empiriquement?

Considérons d'abord le sens thermodynamique de l'énergie libre. La variation de l'énergie libre dans le processus isotherme ΔF^*, lorsque le deuxième terme du second membre de (50.8) est constant, est égale à la variation ΔF, i.e. au travail réalisé par le système dans le processus isotherme, mais pris avec le signe opposé

$$(\Delta F^*)_{T=\text{const}} = (\Delta F)_{T=\text{const}} = -\Delta A. \tag{50.9}$$

---

*) D'après (48.3) le nombre d'états d'une des particules du système dans son espace μ vaut $d\gamma/(2\pi\hbar)^3$. Le nombre d'états du système est égal au produit des nombres d'états des particules isolées, de façon que

$$g_\Gamma \, d\Gamma = \frac{d\gamma_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d\gamma_2}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \frac{d\gamma_N}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Etant donné que $d\Gamma = d\gamma_1 \, d\gamma_2 \ldots d\gamma_N$, il vient

$$g_\Gamma = \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\right]^N.$$

Si nous dérivons (50.8) par rapport au volume, il vient

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} = -P. \tag{50.10}$$

De cette façon, l'équation d'état est déterminée par la même équation.

Pour l'énergie interne, on obtient

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = (F^* + kT \ln g_r) - T\left(\frac{\partial F^*}{\partial T} + k \ln g_r\right) =$$

$$= F^* - T\frac{\partial F^*}{\partial T}, \tag{50.11}$$

i.e. l'équation de Gibbs-Helmholtz garde sa forme.

Si par analogie avec (39.1) on détermine l'entropie par la relation

$$S^* = -\frac{\partial F^*}{\partial T}, \tag{50.12}$$

on montre sans peine que cette définition conduit à la valeur de l'entropie qui se distingue d'une valeur constante de celle qui résulte de l'expression (39.1). En effet,

$$S^* = -\frac{\partial F^*}{\partial T} = -\frac{\partial F}{\partial T} + k \ln g_r = S + k \ln g_r.$$

Cette différence doit être examinée de plus près.

§ 51. Entropie et troisième principe de la thermodynamique

Au § 39 nous avons établi le sens statistique de l'entropie. Le résultat obtenu est entaché d'un défaut important, et pour élucider cette question, nous reprendrons la conclusion faite dans ce qui précède, mais en l'appliquant à la distribution quantique de Gibbs.

D'après (50.12) l'équation de Gibbs-Helmholtz et la définition de l'entropie S^* entraînent

$$S^* = (U - F^*)/T.$$

Mais l'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie du système, i.e.

$$U = \sum_\nu \mathscr{E}_\nu e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)},$$

et en utilisant la condition de normalisation, on peut écrire

$$S^* = \frac{1}{T}\sum_\nu \mathscr{E}_\nu e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} - \frac{1}{T}\sum_\nu F^* e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} =$$

$$= -\sum_\nu \frac{F^* - \mathscr{E}_\nu}{T} e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)}.$$

En multipliant et en divisant par la constante de Boltzmann on obtient

$$S^* = -k \sum_{\nu} \frac{F^* - \mathcal{E}_\nu}{kT} e^{(F^* - \mathcal{E}_\nu)/(kT)} = -k \sum_{\nu} W_\nu \ln W_\nu, \quad (51.1)$$

i.e. l'*entropie est égale à la moyenne du logarithme de la probabilité de l'état du système.* La formule (51.1) montre que la probabilité étant une grandeur sans dimension, la dimension de l'entropie coïncide avec celle de la constante de Boltzmann. Il en va un peu autrement pour la formule (39.1)

$$S = -k \int u \ln w \, d\Gamma,$$

qui se distingue par ce que la probabilité W_ν est remplacée par la densité de probabilité w et la sommation par l'intégration. Puisque la densité de probabilité est une grandeur de dimension inverse à celle de l'élément du volume de phase, sous le signe d'intégration on trouve le logarithme de la grandeur dimensionnelle, i.e. la dimension de l'entropie est plus compliquée que dans le cas précédent. On voit sans peine que la différence entre (51.1) et (39.1) est due à la cause suivante.

Le passage correct du cas quantique discret au cas classique continu doit consister à remplacer la probabilité W_ν par la probabilité $w\,d\Gamma$ pour que le système se trouve dans l'un des états appartenant à $d\Gamma$. Alors, on obtient à partir de (51.1)

$$S^* = -k \sum w \, d\Gamma \ln \left(w \, d\Gamma\right) = -k \int \ln (w \, d\Gamma) \, w \, d\Gamma =$$

$$= -k \int w \ln w \, d\Gamma - k \int \ln (d\Gamma) \, w \, d\Gamma.$$

$d\Gamma$ est un volume infiniment petit de l espace des phases. Si on admet que tous les éléments $d\Gamma$ en lesquels est divisé l'espace des phases sont les mêmes, si l'on tient compte de la condition de normalisation le dernier terme devient

$$-k \int \ln (d\Gamma) \, w \, d\Gamma = -k \ln (d\Gamma) \int w \, d\Gamma = -k \ln (d\Gamma).$$

Par conséquent, le passage rigoureux de (51.1) à la distribution continue conduit à la formule qui se distingue de (39.1) d'une certaine constante:

$$S^* = -k \int w \ln w \, d\Gamma - k \ln (d\Gamma) = -k \int w \ln w \, d\Gamma + \text{const}.$$

La constante dépend de la valeur du volume de phase choisi comme élément d'intégration infiniment petit, i.e. elle est en fait arbitraire. Ainsi, du point de vue classique l'entropie n'est définie

qu'à une constante arbitraire près. Ceci ne présente aucun inconvénient, si, comme c'est l'usage, on s'intéresse à la différence des valeurs de l'entropie en deux états, puisque la constante s'élimine par soustraction; toutefois, la formule (39.1) ne donne pas la valeur absolue de l'entropie.

Existe-t-il des faits empiriques témoignant en faveur de telle ou telle expression de l'entropie? Eh bien, ils existent réellement. Le comportement de plusieurs grandeurs thermodynamiques s'accorde avec l'hypothèse que l'entropie décroît avec le refroidissement, qu'elle s'annule au zéro absolu. Ainsi, la constante indéfinie dont on a parlé dans ce qui précède doit être choisie de façon à respecter l'égalité

$$S|_{T=0} = 0.$$

Cette condition joue un rôle important en thermodynamique et a été nommée *troisième principe*. On montre aisément que le troisième principe est une conséquence de la définition de l'entropie par l'expression (51.1) qui tient compte de la nature discrète quantique des états, si seulement on suppose que l'état fondamental du système n'est pas dégénéré, c'est-à-dire qu'il n'existe qu'un seul état fondamental dont l'énergie est minimale.

En effet, supposons que l'état le plus proche en énergie possède une énergie plus grande de $\Delta\mathcal{E}$. La distribution de Gibbs (50.1) implique alors que lors du refroidissement jusqu'à des températures si basses que $kT \ll \Delta\mathcal{E}$ la probabilité de tous les états, sauf l'état fondamental, sera négligeable. Avec $T = 0$, la probabilité de l'état fondamental vaut l'unité et pour tous les autres elle est nulle. Dans ce cas la somme $\sum_{\nu} W_\nu \ln W_\nu$ qui définit l'entropie s'annule.

Ainsi, la prise en compte des effets quantiques conduit à l'expression correcte de l'entropie sous la forme (51.1), d'où il s'ensuit, en particulier, pour des systèmes réels à $T = 0$ l'égalité de l'entropie à zéro, i.e. le troisième principe de la thermodynamique.

§ 52. Principe du maximum de l'entropie

Lorsque l'entropie est correctement définie par la formule quantique (51.1) au facteur k près, elle coïncide avec (12.1) et, par suite, donne la mesure de l'indétermination ou du désordre du système à l'état macroscopique. Un principe important justifié par la distribution de Gibbs et la coïncidence avec l'expérience de toutes les conclusions dont on en tire, est le principe du maximum de l'entropie. *L'entropie est déterminée par la formule* (51.1) *et à l'état d'équilibre, elle atteint la valeur maximale compatible avec les conditions dans lesquelles se trouve le système, i.e. l'état d'équilibre correspond à l'état le plus désordonné ou indéterminé de tous les états possibles.*

Ce principe peut être mis à la base de la physique statistique des états d'équilibre, puisqu'on en déduit en particulier la distribution de Gibbs.

Voyons pour quelle valeur des probabilités des états isolés W_ν l'entropie atteint le maximum. A cet effet utilisons la règle de calcul d'un extrémum et tenons compte que les probabilités W_ν sont liées par la condition de normalisation (50.2):

$$\sum_\nu W_\nu = 1. \tag{52.1}$$

D'après la méthode générale des multiplicateurs indéterminés de Lagrange, composons la fonction

$$f(W_\nu) = -k \sum_\nu W_\nu \ln W_\nu - \lambda_1 \sum_\nu W_\nu,$$

où λ_1 est un multiplicateur indéterminé de Lagrange. Après la dérivation de $f(W_\nu)$ par rapport à chacune des variables W_ν et l'annulation des dérivées on obtient un système d'équations dont la ν-ième équation est de la forme

$$-k - k \ln W_\nu - \lambda_1 = 0,$$

i.e.

$$\ln W_\nu = -\left(1 + \frac{\lambda_1}{k}\right),$$

d'où

$$W_\nu = e^{-[1+(\lambda_1/k)]} = \text{const},$$

où la valeur de la constante est déterminée par la condition de normalisation.

Ainsi, les probabilités de tous les états sont les mêmes. Le nombre d'états du système étant infiniment grand, la condition de normalisation entraîne que $W_\nu \to 0$. Si on tient compte de l'égalité de tous les W_ν, on obtient pour l'entropie

$$S^* = -k \sum_\nu W_\nu \ln W_\nu = -k \ln W_\nu \sum_\nu W_\nu = -k \ln W_\nu.$$

Avec W_ν tendant vers zéro, $-\ln W_\nu$ tend vers l'infini, et la valeur de l'entropie devient ainsi infinie.

Ce résultat est en contradiction avec les faits expérimentaux et la distribution de Gibbs d'après laquelle les probabilités des états d'énergie différente ne sont pas les mêmes. On l'a obtenu parce qu'on n'a pas tenu compte d'une circonstance importante. Dans les conditions réelles un système en équilibre n'est pas isolé, il est en contact avec le milieu ambiant. Ordinairement, on introduit la notion de thermostat en tant que système en interaction avec le système considéré, mais si grand que l'action du système étudié est incapable de perturber l'état d'équilibre du thermostat.

L'équilibre étant observé dans les conditions du contact avec le thermostat, le système envisagé échange en permanence avec celui-ci de l'énergie. Aussi, bien que l'énergie ne soit pas constante, sa moyenne, i.e. l'énergie interne, a-t-elle une valeur bien déterminée. Donc, en calculant les probabilités W_ν, il convient d'imposer une contrainte supplémentaire de la forme suivante:

$$\sum_\nu \mathscr{E}_\nu W_\nu = U = \text{const.} \tag{52.2}$$

En calculant le maximum composons maintenant la fonction

$$f_1(W_\nu) = -k\sum_\nu W_\nu \ln W_\nu - \lambda_1 \sum_\nu W_\nu - \lambda_2 \sum_\nu \mathscr{E}_\nu W_\nu,$$

où λ_2 est un autre multiplicateur indéterminé de Lagrange. La dérivation fournit l'équation de la forme

$$-k \ln W_\nu - k - \lambda_1 - \lambda_2 \mathscr{E}_\nu = 0,$$

d'où l'on tire

$$W_\nu = e^{-[1+(\lambda_1/k)+(\lambda_2/k)\mathscr{E}_\nu]}.$$

Si la constante λ_2 est désignée par $1/T$ et λ_1 par $-[(F^*/T) + k]$, la probabilité de l'état ν s'écrit

$$W_\nu = e^{(F^*-\mathscr{E}_\nu)/(kT)},$$

i.e. elle coïncide avec la distribution de Gibbs. L'énergie libre introduite formellement par le multiplicateur λ_1 et la température introduite par le multiplicateur λ_2 sont définies par la condition de normalisation (52.1) et l'équation (52.2):

$$\begin{aligned} \sum_\nu e^{(F^*-\mathscr{E}_\nu)/(kT)} &= 1, \\ \sum_\nu \mathscr{E}_\nu e^{(F^*-\mathscr{E}_\nu)/(kT)} &= U. \end{aligned} \tag{52.3}$$

En établissant la relation entre l'énergie libre, la température et l'énergie interne il est plus commode de considérer comme donnée la température et non pas l'énergie interne. Les équations ci-dessus permettent de calculer F^* et U comme fonctions de T (et du volume V).

§ 53. Déduction de la distribution grand-canonique de Gibbs

En mettant à la base le principe du maximum de l'entropie on peut obtenir une distribution de Gibbs plus générale que celle examinée jusqu'à présent. C'est le cas où le nombre de particules constituant le système peut changer. Ainsi, si dans un récipient fermé se trouve un gaz à nombre de molécules déterminé, on peut

extraire en pensée un petit volume et considérer comme système le gaz se trouvant dans ce volume. Les molécules peuvent entrer dans le volume dégagé et en sortir, de façon que le nombre exact de molécules n'est pas défini, mais à l'état d'équilibre leur nombre moyen reste invariable. Nous tiendrons compte dès le début de la nature discrète quantique des états, car il découle de ce qui précède que cette approche est plus conséquente.

Notons W_{ν_N} la probabilité du ν_N-ième état du système composé de N particules. Alors, l'entropie maximale correspond à une distribution qui maximise l'expression

$$S^* = -k \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N}$$

sous les contraintes supplémentaires

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} = 1, \quad \sum_{\nu_N} \mathscr{E}_{\nu_N} W_{\nu_N} = U,$$

$$\sum_{\nu_N} N W_{\nu_N} = \langle N \rangle,$$

où $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de particules dans le système envisagé. Formons la fonction

$$f_2(W_{\nu_N}) = -k \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N} - \lambda_1 \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} - \lambda_2 \sum_{\nu_N} \mathscr{E}_{\nu_N} W_{\nu_N} - \lambda_3 \sum_{\nu_N} N W_{\nu_N}.$$

Après la dérivation par rapport à W_{ν_N} on obtient l'équation

$$-k \ln W_{\nu_N} - k - \lambda_1 - \lambda_2 \mathscr{E}_{\nu_N} - \lambda_3 N = 0,$$

dont la solution est de la forme

$$W_{\nu_N} = e^{-(k+\lambda_1+\lambda_2 \mathscr{E}_{\nu_N} + \lambda_3 N)/k}$$

ou si l'on introduit la notation

$$-(k + \lambda_1) = \Omega^*/T, \quad \lambda_2 = 1/T, \quad \lambda_3 = -\mu/T,$$

il vient

$$W_{\nu_N} = e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} \tag{53.1}$$

La formule (53.1) *donnant la probabilité pour que le système en équilibre avec le thermostat contienne N particules et possède l'énergie $\mathscr{E}_{\nu_N}$ porte le nom de distribution grand-canonique de Gibbs.*

Les grandeurs formellement introduites Ω^*, T et μ (μ est le potentiel chimique) sont déterminées à partir des conditions

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} = \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 1, \tag{53.2}$$

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} = \sum_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = U, \tag{53.3}$$

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} N = \sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = \langle N \rangle. \tag{53.4}$$

Au lieu de calculer les valeurs de μ et de T correspondant à la valeur donnée de l'énergie interne U et au nombre moyen de particules $\langle N \rangle$, on peut les considérer comme données et, alors, d'après (53.2) à (53.4), on peut calculer Ω^*, U et $\langle N \rangle$ comme fonctions de μ et de T (ainsi que du volume V du système).

§ 54. Sens thermodynamique des paramètres Ω^*, μ et T

Le mode de raisonnement employé ci-dessus pour déduire la distribution grand-canonique de Gibbs a fait intervenir les grandeurs Ω^*, μ et la température T comme des constantes; il s'agit donc maintenant d'élucider le sens physique de ces paramètres. A cet effet on peut, en appliquant (53.2), (53.3) et (53.4), essayer d'obtenir certaines équations qui les associent entre elles et de comparer les équations ainsi obtenues avec d'autres déjà connues de la thermodynamique, i.e., en définitive, de l'expérience. Cette procédure suppose une bonne connaissance préalable de la thermodynamique, et de ce fait il est plus simple, en s'appuyant sur l'analogie avec la distribution de Gibbs ordinaire, de reconnaître que T est la température et Ω^* une fonction de T et μ analogue à l'énergie libre que nous appellerons *potentiel oméga*. Les équations thermodynamiques peuvent être alors déduites des équations (53.2), (53.3) et (53.4).

En nous guidant par ce programme commençons par établir les conditions de l'équilibre de deux systèmes équilibrés. Supposons que l'un d'eux est décrit par la distribution grand-canonique

$$W'_{\nu' N'} = e^{(\Omega^{*\prime} - \mathcal{E}'_{\nu' N'} + \mu' N')/(kT')}, \tag{54.1}$$

et le second par la distribution

$$W''_{\nu'' N''} = e^{(\Omega^{*\prime\prime} - \mathcal{E}''_{\nu'' N''} + \mu'' N'')/(kT'')}. \tag{54.2}$$

Supposons que l'énergie d'interaction de ces systèmes entre eux et avec le thermostat est sensiblement inférieure à l'énergie des systè-

mes eux-mêmes. Si on les envisage comme un système unique, ils obéissent à la distribution grand-canonique qui peut s'écrire

$$W_{\nu_N} = e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}. \tag{54.3}$$

Puisque nous négligeons l'interaction des systèmes, la probabilité d'un état quelconque du premier système ne dépend pas de l'état du deuxième. D'autre part, chaque état du système combiné peut être considéré comme un certain état du premier et un certain état indépendant du deuxième, de sorte que chaque indice ν_N correspond à certains $\nu'_{N'}$ et $\nu''_{N''}$; cela étant

$$N = N' + N'', \tag{54.4}$$

et

$$\mathcal{E}_{\nu_N} = \mathcal{E}'_{\nu' N'} + \mathcal{E}''_{\nu'' N''}, \tag{54.5}$$

i.e. le nombre total de particules est égal à la somme des particules dans chacun des systèmes constitutifs et l'énergie totale, à la somme des énergies.

Si les états des sous-systèmes sont indépendants, en vertu des principes fondamentaux de la théorie des probabilités, la probabilité de l'état d'un système complexe est égale au produit des probabilités des états des sous-systèmes qui le composent:

$$W_{\nu_N} = W'_{\nu' N'} W''_{\nu'' N''}. \tag{54.6}$$

En portant dans (54.6) les valeurs des probabilités (54.1), (54.2) et (54.3), on peut obtenir

$$e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = e^{(\Omega^{*\prime} - \mathcal{E}'_{\nu' N'} + \mu' N')/(kT')} = e^{(\Omega^{*\prime\prime} - \mathcal{E}''_{\nu'' N''} + \mu'' N'')/(kT'')}$$

ou en utilisant (54.4) et (54.3)

$$e^{(\Omega^* - \mathcal{E}'_{\nu' N'} - \mathcal{E}''_{\nu'' N''} + \mu N' + \mu N'')/(kT)} = e^{(\Omega^{*\prime} - \mathcal{E}'_{\nu' N'} + \mu' N')/(kT')} \times$$

$$\times e^{(\Omega^{*\prime\prime} - \mathcal{E}''_{\nu'' N''} + \mu'' N'')/(kT'')}.$$

La dernière égalité devant être identiquement vérifiée pour toutes les valeurs de $\mathcal{E}'_{\nu' N'}$, $\mathcal{E}''_{\nu'' N''}$, N', N'', cela signifie qu'on doit avoir les égalités suivantes:

$$T = T' = T'', \tag{54.7}$$

$$\mu = \mu' = \mu'', \tag{54.8}$$

$$\Omega^* = \Omega^{*\prime} + \Omega^{*\prime\prime}. \tag{54.9}$$

Ainsi, *pour assurer l'équilibre de deux systèmes il faut que soient égales leurs températures T et les paramètres* μ. *D'autre part, le poten-*

tiel oméga d'un système complexe est égal à la somme des potentiels oméga des systèmes constitutifs.

Il découle de ce qui précède que le potentiel chimique joue par rapport au nombre de particules le même rôle que la température par rapport à l'énergie. Etant donné que dans tous les systèmes en équilibre avec le thermostat donné les températures et les potentiels chimiques ont la même valeur que pour le thermostat, on peut considérer que ce sont les caractéristiques du thermostat et non pas des systèmes en équilibre avec ce dernier. C'est justement pour cette raison qu'il est raisonnable de considérer comme donnés μ et T et de déterminer les autres grandeurs décrivant le système envisagé (potentiel oméga, énergie interne, etc.) en fonction de ces paramètres.

Toute une série de relations thermodynamiques importantes peuvent être obtenues à partir de la condition de normalisation. Ainsi, après la dérivation de (53.2) par rapport au potentiel chimique μ, on obtient

$$\sum_{\nu_N} \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}+N\right) e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} = 0$$

ou, si on utilise (53.4),

$$\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} = -\langle N\rangle. \tag{54.10}$$

De la sorte, la dérivée du potentiel oméga par rapport au potentiel chimique prise avec le signe opposé est égale au nombre moyen de particules dans le système.

La dérivation de la condition de normalisation par rapport à la température conduit à l'équation analogue à l'équation de Gibbs-Helmholtz dans le système à nombre constant de particules. On a

$$0 = \frac{\partial}{\partial T}\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} = \sum_{\nu_N}\frac{1}{kT}\frac{\partial\Omega^*}{\partial T} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} - \\ - \sum_{\nu_N}\frac{\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N}{kT^2} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)}$$

L'expression obtenue peut s'écrire

$$\frac{1}{kT}\frac{\partial\Omega^*}{\partial T}\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} - \frac{\Omega^*}{kT^2}\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} + \\ + \frac{1}{kT^2}\sum_{\nu_N}\mathscr{E}_{\nu_N} e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} - \frac{\mu}{kT^2}\sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} = 0.$$

Si on multiplie la dernière équation par kT^2 et utilise les relations (53.2), (53.3) et (53.4), il vient

$$T\frac{\partial\Omega^*}{\partial T}-\Omega^*+U-\mu\langle N\rangle=0,$$

i.e.

$$U=\Omega^*-T\frac{\partial\Omega^*}{\partial T}+\mu\langle N\rangle,$$

ou finalement

$$U=\Omega^*-T\frac{\partial\Omega^*}{\partial T}-\mu\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}. \tag{54.11}$$

L'expression (54.11) permet de calculer l'énergie interne d'après le potentiel oméga et est une généralisation de l'équation de Gibbs-Helmholtz aux systèmes à nombre de particules variable.

En dérivant la condition de normalisation par rapport au volume V, on trouve

$$0=\frac{\partial\Omega^*}{\partial V}-\sum_{\nu_N}\frac{\partial\mathscr{E}_{\nu_N}}{\partial V}\,e^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)} \tag{54.12}$$

Ici on tient compte que lorsque le volume du système en équilibre avec le thermostat change, la température et le potentiel chimique définis par le thermostat restent constants, alors que l'énergie du système change sous l'effet de l'interaction avec les parois. Pour nous faire une idée plus concrète du cas envisagé, admettons que le sous-système est un gaz contenu dans un cylindre à piston mobile. Dans la paroi latérale du cylindre est pratiqué un orifice par lequel ce cylindre peut communiquer avec un autre grand récipient rempli de même gaz (thermostat). Lorsque le piston se déplace de dx, le volume du sous-système (du gaz dans le cylindre) varie de dV, où

$$dV=S\,dx$$

(S est l'aire du piston). La dérivée de l'énergie par rapport au volume peut s'écrire

$$\frac{\partial\mathscr{E}_{\nu_N}}{\partial V}=\frac{1}{S}\frac{\partial\mathscr{E}_{\nu_N}}{\partial x}.$$

On sous-entend que lorsque le piston se déplace de dx, l'énergie varie de $d\mathscr{E}_{\nu_N}$, le nombre de particules N restant constant. Cette variation est égale au travail de la force comprimant le système qui se trouvait à l'état ν_N; on a donc

$$dA=d\mathscr{E}_{\nu_N}=F'_{\nu_N}\,dx.$$

Dans ces conditions, d'après la troisième loi de Newton, le système agit sur le piston avec une force égale en valeur, mais de direction

oppcsée :

$$F_{\nu_N} = -F'_{\nu_N} = -\frac{\partial \mathscr{E}_{\nu_N}}{\partial x}.$$

Par conséquent, (54.12) entraîne

$$\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = -\frac{1}{S}\sum_{\nu_N} F_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = -\frac{\langle F\rangle}{S},$$

où $\langle F\rangle$ est la valeur moyenne de la force pour tous les états possibles. La force moyenne divisée par l'aire n'est rien d'autre que la pression P exercée par le système sur le piston, de sorte que

$$P = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial V}. \tag{54.13}$$

Ainsi, *la pression est égale à la dérivée du potentiel oméga par rapport au volume, prise avec le signe opposé.*

Etablissons, enfin, la liaison entre le potentiel oméga et l'entropie. Compte tenu de la distribution grand-canonique l'expression générale de l'entropie amène

$$S^* = -k\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N} = -k\sum_{\nu_N} \frac{\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N}{kT} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}.$$

Si on utilise les conditions (53.2), (53.3) et (53.4), il vient

$$S^* = -\frac{1}{T}(\Omega^* - U + \mu\langle N\rangle). \tag{54.14}$$

A l'aide de l'équation généralisée de Gibbs-Helmholtz cette équation peut s'écrire sous la forme

$$S^* = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial T}T\right) = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial T}, \tag{54.15}$$

i. e. *l'entropie est égale à la dérivée du potentiel oméga par rapport à la température, prise avec le signe opposé.*

Examinons comment change l'énergie interne au cours d'un processus réversible dans lequel le volume V, la température T et le potentiel chimique μ subissent une variation infinitésimale. On tire de (54.11)

$$dU = d\Omega^* - dT\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - T d\left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial T}\right) - d\mu\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} - \mu d\left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu}\right).$$

Cette égalité peut s'écrire

$$dU = \frac{\partial \Omega^*}{\partial V}dV + \frac{\partial \Omega^*}{\partial T}dT + \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu}d\mu - dT\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - T d\left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial T}\right) -$$
$$- d\mu\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} - \mu d\left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu}\right).$$

Si on utilise (54.10), (54.13) et (54.15) et réduit les termes semblables, il vient

$$dU = -P\,dV + T\,dS^* + \mu\,d\,\langle N\rangle.$$

Lorsque le nombre de particules ne change pas dans le système ($d\,\langle N\rangle = 0$) et le travail ne s'effectue pas ($dV = 0$), l'énergie interne ne varie que grâce à l'arrivée de la quantité de chaleur dQ; par conséquent

$$dQ = T\,dS^*.$$

La variation de l'énergie interne est donc

$$dU = -dA + dQ + \mu\,d\,\langle N\rangle. \tag{54.16}$$

Ainsi, dans un système à nombre de particules variable l'énergie interne varie non seulement par suite du transfert de la chaleur et de l'exécution du travail, mais aussi grâce à la variation du nombre moyen de particules. Si le volume du système ne change pas ($\Delta V = \Delta A = 0$) et le système est adiabatiquement isolé ($\Delta S^* = \Delta Q = 0$), (54.16) implique $\mu = \Delta U/\Delta\,\langle N\rangle$, i.e. *le potentiel chimique est la variation de l'énergie interne due à l'addition d'une seule particule dans le processus où ΔV et ΔS^* sont nuls.*

Le potentiel oméga est fonction du volume du système, ainsi que de la température et du potentiel chimique. Lorsqu'on donne le nombre moyen de particules et non pas le potentiel chimique, il est plus commode d'avoir affaire à une autre fonction thermodynamique définie par l'équation

$$F^* = \Omega^* + \mu\,\langle N\rangle. \tag{54.17}$$

Lorsque les conditions (volume, température, nombre moyen de particules) changent, la fonction F^* subit une variation égale à

$$dF^* = d\Omega^* + \mu\,d\,\langle N\rangle + \langle N\rangle\,d\mu.$$

Puisque

$$d\Omega^* = \frac{\partial\Omega^*}{\partial T}\,dT + \frac{\partial\Omega^*}{\partial V}\,dV + \frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}\,d\mu = -S^*\,dT - P\,dV - \langle N\rangle\,d\mu,$$

où on a pris en considération les relations (54.13), (54.10) et (54.15), il vient

$$dF^* = -S^*\,dT - P\,dV + \mu\,d\,\langle N\rangle. \tag{54.18}$$

Pour le nombre moyen de particules et la température invariables, la variation de la fonction introduite s'écrit

$$dF^* = -P\,dV,$$

i.e. elle est égale au travail pris avec le signe opposé. Ceci autorise, par analogie avec la définition donnée au § 37, d'appeler la fonction F^* énergie libre. (54.18) montre qu'il est commode de l'utiliser

dans les cas où par variables indépendantes on entend le volume, la température et le nombre moyen de particules. Les systèmes à nombre de particules donné peuvent être considérés comme des systèmes à nombre moyen de particules donné ; (54.17) est donc la généralisation immédiate de l'énergie libre examinée dans ce qui précède.

Si la température et le volume du système ne changent pas et le nombre moyen de particules augmente de $d\langle N\rangle$, d'après (54.18) l'énergie libre reçoit un accroissement

$$dF^* = \mu\, d\,\langle N\rangle.$$

La dernière égalité entraîne que

$$\mu = \frac{\partial F^*}{\partial \langle N\rangle}, \tag{54.19}$$

c'est-à-dire que *du point de vue thermodynamique le potentiel chimique est la variation de l'énergie libre du système associée à l'addition au système d'une seule particule sous la condition que le volume et la température soient constants.*

(54.18) montre que pour des $\langle N\rangle$ et V constants

$$\frac{\partial F^*}{\partial T} = -S^*, \tag{54.20}$$

et pour des $\langle N\rangle$ et T constants

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = -P. \tag{54.21}$$

Ces relations sont parfaitement analogues aux égalités (36.12) et (39.1)

Problèmes du chapitre 8

1. En partant de l'expression du potentiel oméga d'un gaz parfait monoatomique classique

$$\Omega^* = -(kT)^{5/2} e^{\mu/(kT)} VC,$$

où

$$C = 2\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2},$$

établir les caractéristiques thermodynamiques principales de ce système (la formule du potentiel oméga est déduite au chapitre 10).

Solution. a) Le nombre moyen de particules se calcule d'après (54.10) :

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = (kT)^{3/2} e^{\mu/(kT)} VC.$$

En particulier, on en tire

$$\mu = kT \ln\left[\frac{n}{C(kT)^{3/2}}\right],$$

où $n = \langle N\rangle/V$ est la concentration des particules.

b) L'équation d'état se trouve d'après (54.13):

$$P = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = (kT)^{5/2} e^{\mu/(kT)} C.$$

Si on élimine μ à l'aide de l'expression ci-dessus, il vient

$$P = nkT.$$

c) L'énergie interne se calcule d'après (54.11):

$$U = \Omega^* - T\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \mu\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \Omega^* - \frac{5}{2}\Omega^* + \frac{\mu}{kT}\Omega^* - \frac{\mu}{kT}\Omega^* = -\frac{3}{2}\Omega^*,$$

ou, si on utilise l'expression du nombre moyen de particules,

$$U = \frac{3}{2}\langle N\rangle kT.$$

d) D'après (54.14) on obtient pour l'entropie

$$S^* = -\frac{1}{T}\left(\Omega^* + \frac{3}{2}\Omega^* + \frac{\mu}{kT}\Omega^*\right) = -\frac{1}{T}\left(\frac{5}{2} + \frac{\mu}{kT}\right)\Omega^*.$$

Si on prend en compte la relation entre Ω^* et $\langle N\rangle$, ainsi que l'expression de μ, il vient

$$S^* = -k\langle N\rangle\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{n}{C(kT)^{3/2}}\right)\right].$$

La dernière relation peut s'écrire

$$S^* = k\langle N\rangle\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T + C_1\right],$$

où

$$C_1 = \ln C + \frac{3}{2}\ln k - \frac{5}{2} - \ln\langle N\rangle,$$

à cet effet il suffisait d'utiliser la définition de la concentration $n = \langle N\rangle/V$.

Il est utile de comparer l'expression définitive de l'entropie avec celle qui a été obtenue au § 39 pour le nombre fixé de particules. On voit que les deux expressions ne se distinguent que d'une constante.

CHAPITRE 9

STATISTIQUE DE BOSE-EINSTEIN

§ 55. Bosons

Comme nous l'avons déjà dit au chapitre 7, *on appelle bosons les particules de spin nul ou entier* (en unités $\hbar$). On y rapporte:

1) les mésons (K et π) dont le spin est nul;

2) certains atomes dont le spin des électrons, protons et neutrons qui les composent s'additionne de façon que le spin résultant soit un nombre entier (à titre d'exemple on peut citer He_2);

3) les photons (spin 1);

4) les phonons (quanta des ondes acoustiques, spin 1).

Dans ce qui suit nous nous intéresserons surtout aux photons, du fait que les mésons sont des particules à très courte durée de vie (10^{-8} s), dont le rôle dans les processus considérés est ordinairement négligeable; quant aux atomes, ils possèdent une masse si grande qu'il est plus simple de leur appliquer la statistique classique. D'ailleurs, à des températures très basses il faut tenir compte des effets quantiques.

Pour une matière à l'état solide, où les atomes forment un réseau cristallin, la tâche se ramène à l'étude des vibrations de ce réseau ou, autrement dit, à l'étude des propriétés des ondes acoustiques ou des quanta sonores que sont les phonons.

Dans le présent chapitre l'ensemble de bosons est envisagé comme un gaz parfait, i.e. on suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules.

§ 56. Distribution de Bose-Einstein

Examinons un gaz parfait de bosons du point de vue statistique. Pratiquement, tous les renseignements sur ses propriétés macroscopiques sont contenus, comme nous l'avons vu, dans le potentiel Ω^*, et c'est pourquoi notre tâche consiste surtout à calculer cette fonction. Comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, il est commode d'admettre que le système envisagé est en équilibre avec le thermostat dont la température T et le potentiel chimique μ sont donnés. Pour déterminer Ω^* il faut utiliser la condition de normalisation (53.2) qui peut s'écrire

$$\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = e^{\Omega^*/(kT)} \sum_{\nu_N} e^{(-\mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = e^{\Omega^*/(kT)} Z^* = 1,$$

où la somme statistique

$$Z^* = \sum_{\nu_N} e^{(-\mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} \tag{56.1}$$

de sorte que

$$\Omega^* = -kT \ln Z^*. \tag{56.2}$$

Les calculs se simplifient considérablement si le système est choisi d'une façon spéciale, et plus précisément, si on considère comme système les particules du gaz de bosons qui se trouvent dans un état déterminé (qui possèdent des composantes de l'impulsion données). Après avoir déterminé le potentiel oméga des particules dégagées (du sous-système), on peut ensuite le trouver pour tout le gaz comme la somme des expressions établies pour tous les états possibles. L'application de ce procédé prévoit l'utilisation de la distribution grand-canonique, le nombre de particules à l'état

donné n'étant pas fixé. Le sous-système dégagé est un système à nombre de particules variable.

Ainsi, considérons les particules se trouvant dans un certain état déterminé i et supposons que l'énergie de cet état est $\mathcal{E}_i$. L'énergie du sous-système dépend de la quantité de particules qui se trouvent à l'état considéré, et si leur nombre est n_i, on a

$$\mathcal{E}_{v_N} = n_i \varepsilon_i. \tag{56.3}$$

Un état du sous-système ne se distingue d'un autre état que par le nombre de particules n_i, de façon que ce nombre peut être utilisé pour la numérotation des états du sous-système. La somme statistique du sous-système dégagé est de la forme

$$Z_i^* = \sum_{n_i} e^{(-\varepsilon_i n_i + \mu n_i)/(kT)}, \tag{56.4}$$

où la sommation s'étend de $n_i = 0$, lorsqu'il n'y a pas de particules à l'état donné, jusqu'à $n_i = \infty$. Le nombre de bosons dans le sous-système choisi peut être quelconque, du fait qu'ils n'obéissent pas au principe de Pauli.

La somme statistique se calcule facilement du fait qu'il est clair qu'elle se réduit à la progression géométrique

$$Z_i^* = \sum_{n_i=0}^{\infty} [e^{(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)}]^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)}}.$$

Ainsi, pour Ω_i^* (l'indice i montre que cette expression se rapporte au i-ième sous-système, i.e. aux particules se trouvant à l'état i), on obtient

$$\Omega_i^* = kT \ln (1 - e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}). \tag{56.5}$$

Le potentiel oméga du système de bosons tout entier peut s'écrire

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = kT \sum_i \ln (1 - e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}), \tag{56.6}$$

où la sommation s'étend à tous les états possibles des bosons, i.e. à toutes les valeurs de i.

Il convient de noter que pour le calcul de la somme statistique (56.4) on a mis en œuvre le principe d'indiscernabilité des particules. En effet, on a admis qu'il n'existe qu'un seul état dont l'énergie est $n_i \varepsilon_i$. D'après les idées classiques, lorsque les particules sont envisagées comme discernables, ces états peuvent être très nombreux. Si le nombre total de particules dans le système (sous-système avec le thermostat) est N, on peut par

$$\frac{N!}{n_i!\,(N-n_i)!}$$

moyens choisir n_i des N particules, de façon que les collections de n_i particules se distinguent l'une de l'autre au moins par le numéro d'une seule particule.

On en tire que, dans ce cas, pour le calcul de la somme statistique il faut écrire

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{N!}{n_i!\,(N-n_i)!}\, e^{(-n_i\varepsilon_i + \mu' n_i)/(kT)},$$

où on a pris en considération que le potentiel chimique d'un système classique μ' et la somme statistique Z_i peuvent différer de μ et Z_i^*. Etant donné qu'en utilisant la distribution grand-canonique on suppose que le sous-système envisagé peut recevoir un nombre quelconque de particules, N doit être infiniment grand et pour calculer Z_i il faut passer à la limite pour $N \to \infty$. Si on tient compte que pour $N \gg n_i$

$$\frac{N!}{n_i!\,(N-n_i)!} = \frac{N(N-1)\ldots(N-n_i+1)}{n_i!} \simeq \frac{N^{n_i}}{n_i!},$$

il vient

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{N^{n_i}}{n_i!}\, e^{[(-\varepsilon_i+\mu')/(kT)]\, n_i} = \sum_{n_i} \frac{1}{n_i!}\, (e^{(-\varepsilon_i+\mu'+kT\ln N)/(kT)})^{n_i}.$$

N étant infiniment grand, la somme écrite ne peut avoir de sens que si le potentiel chimique μ' est infini lui aussi, de façon que sa somme avec le terme $kT \ln N$ donne une expression finie. Il est donc rationnel d'avoir affaire à la quantité finie μ qui vaut

$$\mu = \mu' + kT \ln N,$$

et de lui donner le nom de potentiel chimique du système. Alors,

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{1}{n_i!}\, (e^{(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)})^{n_i}$$

Cette expression est le développement en série de Maclaurin de la fonction exponentielle, de sorte que

$$Z_i = e^{e(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)}.$$

Pour le potentiel oméga du i-ème sous-système on a

$$\Omega_i = -kT\, e^{(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)}, \tag{56.7}$$

et pour le potentiel oméga du système tout entier

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = -kT \sum_i e^{(-\varepsilon_i+\mu)/(kT)} \tag{56.8}$$

Les expressions (56.5) et (56.7) sont différentes, mais si le potentiel chimique de (56.5) est sensiblement plus petit que ε_i, de façon que

$$\varepsilon_i - \mu \gg kT,$$

l'exposant de l'exponentielle est un grand nombre négatif:

$$(\mu - \varepsilon_i)/(kT) \ll -1.$$

Dans ce cas l'exponentielle elle-même est très petite et on a approximativement

$$\ln(1 - e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}) \simeq -e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}. \tag{56.9}$$

Ainsi, en vertu du principe d'indiscernabilité, le *potentiel oméga d'un gaz de bosons* se distingue du potentiel oméga des particules classiques; toutefois, pour de très petites valeurs (grandes valeurs négatives) du potentiel chimique cette différence devient négligeable. Pour que le potentiel oméga du gaz de bosons tout entier coïncide avec celui du cas classique, le potentiel chimique μ doit être au moins de quelques kT plus petit que le niveau inférieur de l'énergie du système, puisque ce n'est qu'alors que l'approximation (59.9) peut être vérifiée pour tous les états des bosons.

Lorsqu'on connaît le potentiel oméga on trouve sans peine les caractéristiques les plus variées du système.

Calculons, par exemple, le nombre moyen de bosons à l'état donné. D'après (54.10) et (56.5), on a

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}}{1-e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}},$$

ou

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(kT)}-1}. \tag{56.10}$$

La formule (56.10) déterminant le nombre moyen de bosons à l'état d'énergie ε_i s'appelle *distribution de Bose-Einstein.*

Pour l'énergie interne du système de tous les bosons on trouve d'après (54.11) et (56.6)

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(kT)}-1} = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle.$$

C'est un résultat naturel si on tient compte que ε_i est l'énergie des bosons et $\langle n_i \rangle$ leur nombre moyen à l'état i.

D'une façon analogue on peut calculer les autres grandeurs thermodynamiques caractéristiques du gaz de bosons. Dans de nombreux cas ces grandeurs s'expriment en fonction des moyennes des nombres d'occupation, ce qui détermine précisément le grand intérêt de la distribution de Bose-Einstein.

§ 57. Photons

Appliquons maintenant les résultats généraux obtenus au gaz de photons, i.e. au rayonnement électromagnétique.

Le gaz de photons possède une particularité importante qui le distingue du gaz de bosons dont la masse au repos est finie. Cette particularité est due au fait que dans un gaz photonique le nombre de bosons est illimité. Ainsi, en chauffant les parois d'une enceinte (thermostat) on peut faire croître infiniment à l'intérieur de l'enceinte la densité du rayonnement électromagnétique, i.e. augmenter le nombre de photons qu'elle contient.

Pour déduire du principe du maximum de l'entropie (cf. § 53) la distribution grand-canonique on a utilisé la condition

$$\sum_{\nu_N} NW_{\nu_N} = \langle N \rangle,$$

où le nombre moyen de particules dans le système $\langle N \rangle$ était considéré comme donné. Pour les photons cette condition est superflue, leur nombre moyen étant déterminé par la température et le volume du système. Si on ne l'impose pas (ce dont on peut formellement tenir compte en admettant le facteur $\lambda_3 = -\mu/T$ nul, i.e. en admettant en fait que $\mu = 0$), on aboutit à la conclusion que *la distribution grand-canonique est applicable aux photons lorsque le potentiel chimique est nul.*

D'après la formule (56.10), le nombre moyen de bosons se trouvant à l'i-ème niveau est égal à

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_i - \mu)/(kT)} - 1}.$$

Pour les photons, la distribution de Bose-Einstein est de la forme

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(kT)} - 1}. \tag{57.1}$$

Une autre particularité importante du gaz photonique, tout comme d'ailleurs d'un gaz parfait de n'importe quels bosons, consiste en ce que, bien que les niveaux d'énergie possibles du système soient discrets, dans la plupart des cas présentant de l'intérêt pratique ces niveaux sont si rapprochés qu'on peut les considérer comme quasi continus. Examinons cette particularité de plus près.

Pour calculer le potentiel oméga il faut trouver la somme

$$\Omega^* = kT \sum_i \ln (1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}).$$

Si les niveaux d'énergie ε_i sont disposés si près l'un de l'autre que la différence entre les niveaux voisins est inférieure à kT, la somme ci-dessus peut être remplacée approximativement par l'intégrale sur l'énergie. En effet, soit $d\varepsilon$ un petit intervalle d'énergie qui d'une part est bien inférieur à kT et d'autre part bien supérieur à l'intervalle entre les niveaux d'énergie voisins, de sorte que $d\varepsilon$ contient de nombreux niveaux d'énergie. Il est commode de procéder à la sommation en deux étapes. Divisons toute l'échelle de l'énergie en intervalles de dimension $d\varepsilon$ et sommons d'abord les termes se rapportant à un intervalle. Puisque dans les limites d'un seul intervalle $d\varepsilon$ les énergies se distinguent l'une de l'autre d'une grandeur bien inférieure à kT, tous les termes ont à peu près la même valeur, et leur somme est égale à l'un d'entre eux multiplié par le nombre de niveaux dans l'intervalle $d\varepsilon$.

Notons $g_\varepsilon\, d\varepsilon$ le nombre de niveaux dans $d\varepsilon$ qui pour de petits intervalles d'énergie est proportionnel à la valeur de l'intervalle. où g_ε est une fonction nommée *densité des états* et ayant le sens du nombre de niveaux par intervalle d'énergie unitaire au voisinage de l'énergie $d\varepsilon$. Par exemple, pour le potentiel oméga la somme cherchée est de la forme

$$kT \ln (1 - e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)})\, g_\varepsilon\, d\varepsilon.$$

Il reste à réaliser la sommation sur les intervalles $d\varepsilon$ différents; on voit sans peine que ceci se ramène à l'intégration. Ainsi, pour le potentiel oméga on obtient

$$\Omega^* = kT \int_0^\infty \ln (1 - e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)})\, g_\varepsilon\, d\varepsilon. \tag{57.2}$$

On procède à la sommation depuis le niveau d'énergie inférieur nul jusqu'au niveau infiniment grand.

Pour calculer la valeur réelle de l'intégrale (57.2), il faut connaître la densité des états $g_\varepsilon\, d\varepsilon$ dont nous allons décrire le calcul.

Presque tous les calculs nécessaires ont été déjà faits dans ce qui précède. En effet, entre l'énergie ε et l'impulsion du photon p il existe la relation

$$\varepsilon = pc,$$

de sorte que dans l'intervalle de l'énergie de ε à $\varepsilon + d\varepsilon$ se trouvent tous les états dont le module de l'impulsion est supérieur à $p = \varepsilon/c$ et inférieur à

$$p + dp = \frac{\varepsilon}{c} + \frac{d\varepsilon}{c}.$$

Autrement dit, à l'intervalle des énergies $d\varepsilon$ appartiennent les états qui dans l'espace des impulsions sont représentés par des points se trouvant dans la couche sphérique d'épaisseur dp. Le volume de cette couche étant égal à $d\Omega = 4\pi p^2\, dp$, d'après la formule (48.2) le nombre d'états dans cette couche est

$$dG = \frac{4\pi p^2\, dp}{(2\pi\hbar)^3} V. \tag{57.3}$$

Si on exprime l'impulsion en fonction de l'énergie, on obtient

$$dG = \frac{4\pi\varepsilon^2\, d\varepsilon}{(2\pi\hbar c)^3} V, \tag{57.4}$$

où dG est le nombre d'états dans l'intervalle des énergies $d\varepsilon$.

Par définition de la densité des états introduite ci-dessus

$$dG = g_\varepsilon\, d\varepsilon,$$

de sorte que (57.4) conduit à l'expression explicite de cette fonction

$$g_\varepsilon \, d\varepsilon = \frac{4\pi\varepsilon^2}{(2\pi\hbar c)^3} V \, d\varepsilon. \tag{57.5}$$

En appliquant (57.5) à un gaz de photons, il faut prendre en compte qu'il existe deux types d'ondes électromagnétiques et donc. de photons, qui se distinguent entre eux par leur polarisation. Chaque type vérifie la formule (57.3) ; donc, si nous nous intéressons à tout le gaz photonique et non pas à l'une de ses composantes possédant une polarisation donnée, il faut multiplier (57.5) par le nombre de composantes, i.e. par deux.

Compte tenu de cette remarque, on obtient pour le potentiel oméga du gaz de photons dont le potentiel chimique est nul :

$$\Omega^* = 2kT \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-\varepsilon/(kT)}\right) \frac{4\pi\varepsilon^2}{(2\pi\hbar c)^3} \, d\varepsilon V.$$

Cette expression s'emploie souvent sous la forme où pour variable d'intégration est choisie la fréquence ω associée à l'énergie par la relation $\varepsilon = \hbar\omega$. Dans cette représentation

$$\Omega^* = 2kT \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}\right) \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} \, d\omega \, V. \tag{57.6}$$

La quantité

$$d\Omega^* = 2kTV \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}\right) \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} \, d\omega \tag{57.7}$$

a le sens du potentiel oméga de tous les photons dont la fréquence se situe dans l'intervalle $d\omega$ et c'est pourquoi la fonction

$$S_{\Omega^*}(\omega) = 2kTV \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}\right)$$

peut se nommer *densité spectrale* du potentiel oméga.

Pour calculer (57.6) il est commode d'introduire une nouvelle variable d'intégration

$$x = \hbar\omega/(kT).$$

La formule de Ω^* devient alors

$$\Omega^* = \frac{(kT)^4}{\pi^2\hbar^3c^3} V \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-x}\right) x^3 \, dx.$$

Etant donné que *)

$$\int_0^\infty \ln(1-e^{-x})\,x^2\,dx \simeq -2{,}15,$$

il vient

$$\Omega^* = -2{,}15\,\frac{k^4}{\pi^2\hbar^3c^3}\,VT^4. \tag{57.8}$$

Ainsi, *lorsqu'on peut admettre que les niveaux d'énergie sont continus, le potentiel oméga du gaz de photons est déterminé par l'expression* (57.8), *ou sous une forme spectrale par l'équation* (57.7).

Considérons maintenant la question de la validité de l'approximation de la distribution continue des niveaux d'énergie. Il est clair qu'il en est ainsi seulement dans le cas des températures suffisamment élevées, étant donné que le critère principal a été la petitesse de la distance entre les niveaux par rapport à kT. La condition de la quasi-continuité sera observée si l'énergie kT est supérieure à celle de l'état le plus bas, puisque parmi les états du système il y en a aussi ceux qui correspondent à la présence au niveau inférieur d'un, de deux, etc., photons, les autres niveaux restant vides. Autrement dit, les intervalles entre les niveaux voisins sont notoirement plus petits que $\hbar\omega_0$, où ω_0 est la fréquence minimale des oscillations possibles dans le système.

Soit une cavité cubique de côté $a = 1$ cm. La plus petite fréquence sera déterminée par la condition que la longueur d'onde qui lui correspond est égale à a. Bien que, en toute rigueur, une cavité métallique rende possible des oscillations telles que seulement une moitié de leur longueur d'onde se range sur la longueur de l'enceinte, de façon que pour la fréquence minimale l'approximation du remplacement des ondes stationnaires par des ondes progressives d'après la règle exposée au § 46 est assez mauvaise, mais puisque nous nous intéressons à l'observation de la condition

$$\hbar\omega_0 \ll kT \tag{57.9}$$

avec une grande réserve, la différence d'ordre deux dans le facteur n'a aucune importance. Ainsi, dans notre exemple, la longueur d'onde maximale est de l'ordre de $a = 1$ cm et donc la fréquence

---

*) $$\int_0^\infty \ln(1-e^{-x})\,x^2\,dx = -\int_0^\infty \sum_{k=1}^\infty \frac{e^{-kx}}{k}\,x^2\,dx =$$

$$= -\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^4}\int_0^\infty e^{-y}y^2\,dy = -2\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^4} \simeq -2\cdot\frac{\pi^4}{90} \simeq -2{,}15$$

(cf. [12]).

minimale est

$$\nu_0 = c/\lambda = c/a,$$

i.e. $\nu_0 \simeq 3 \cdot 10^{10}$ Hz. Les intervalles entre les niveaux d'énergie sont plus petits que $2\pi\hbar\nu_0 = 2 \cdot 10^{-23}$ J, et la condition (57.9) est déjà observée avec les températures de l'ordre de 10 K, lorsque $kT = 1{,}38 \cdot 10^{-22}$ J. Si la cavité est refroidie jusqu'à une température de l'ordre de 0,1 K, le passage de la formule (56.6) qui tient compte de la structure discrète des niveaux, à la formule (57.2), où les niveaux sont supposés continus, est illégitime.

§ 58. Lois du rayonnement thermique

La connaissance du potentiel oméga permet de calculer de nombreuses caractéristiques importantes du gaz de photons en équilibre, i.e. du rayonnement thermique d'équilibre. L'une des caractéristiques les plus intéressantes est l'énergie interne U. En utilisant la formule (54.11) et en l'appliquant à (57.7), compte tenu que $\mu = 0$, on trouve pour l'énergie interne des photons dont la fréquence se trouve dans l'intervalle $d\omega$:

$$dU = d\Omega^* - T\frac{\partial}{\partial T}(d\Omega^*) = \frac{8\pi\omega^2\, d\omega}{(2\pi c)^3} V \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \cdot \hbar\omega. \quad (58.1)$$

L'expression (58.1) peut être interprétée de la façon suivante. Le premier facteur est le nombre d'états par intervalle de fréquence $d\omega$. Le deuxième facteur détermine le nombre moyen de photons dans l'état de fréquence ω, de sorte que son produit par le premier facteur donne le nombre moyen de photons contenus dans l'intervalle de fréquence de ω à $\omega + d\omega$

$$dN = \frac{8\pi\omega^2\, d\omega}{(2\pi c)^3} \frac{V}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}. \quad (58.2)$$

Le dernier facteur est l'énergie d'un photon ; il s'ensuit que la multiplication de (58.2) par $\hbar\omega$ conduit à l'expression de l'énergie moyenne du gaz de photons dans l'intervalle de fréquence considéré.

Si dans une cavité qui renferme un rayonnement thermique on pratique un petit orifice qui ne perturbe pratiquement pas l'état d'équilibre du gaz de photons, cet orifice laisse échapper le rayonnement. La puissance de celui-ci dans l'intervalle de fréquence $d\omega = 1$ rapportée à l'unité de surface porte le nom de densité spectrale de la radiance énergétique (nous la nommerons pour abréger émissivité en la notant r_ω). Cette grandeur se calcule sans peine en appliquant les résultats du § 21. En effet, pour la densité du flux des particules on y a obtenu l'expression (21.11)

$$j = nv_{\text{in}}/4.$$

Si par dj on entend la densité du flux des photons dont la fréquence est comprise dans l'intervalle $d\omega$, leur concentration $n(\omega)\,d\omega$, comme il s'ensuit de la formule (58.2), vaut

$$n(\omega)\,d\omega = \frac{dN}{V} = \frac{8\pi\omega^2\,d\omega}{(2\pi c)^3\,(e^{\hbar\omega/(kT)}-1)}. \tag{58.3}$$

Puisque la vitesse de tous les photons est la même et égale à c, il vient

$$dj = \frac{8\pi\omega^2\,d\omega}{(2\pi c)^3}\,\frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1}\,\frac{c}{4}. \tag{58.4}$$

Chaque photon porte avec lui l'énergie $\hbar\omega$; donc, (58.4) permet d'obtenir l'expression suivante de l'émissivité qui, par définition, se rapporte à l'intervalle unitaire de fréquence $d\omega$:

$$r_\omega\,d\omega = \hbar\omega\,dj = \frac{\hbar\omega^3\,d\omega}{(2\pi c)^2\,(e^{\hbar\omega/(kT)}-1)}. \tag{58.5}$$

Si l'orifice envisagé est frappé de l'extérieur par un rayonnement, celui-ci passe totalement à l'intérieur de la cavité sans subir la réflexion. Lorsque la cavité est assez grande, on peut négliger aussi le rayonnement sortant de la cavité et produit par la réflexion sur les parois intérieures. Une telle cavité à orifice constitue ce qu'on appelle un corps noir, i.e. un corps qui absorbe complètement tout le rayonnement incident. Par conséquent, *la formule* (58.5) *détermine l'émissivité d'un corps noir*. Elle porte le nom de *formule de Planck*.

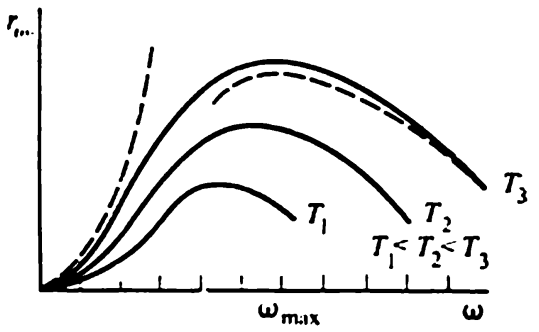


Fig. 9.1

La figure 9.1 représente les courbes de variation de la fonction de Planck en fonction de la fréquence pour quelques températures.

Aux basses fréquences, lorsque $\hbar\omega/kT \ll 1$, l'exponentielle du dénominateur de (58.5) peut être développée en série où on ne retient que les deux premiers termes:

$$e^{\hbar\omega/(kT)} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

En portant ce développement dans (58.5), on obtient

$$r_\omega\,d\omega \approx \frac{\omega^2}{(2\pi c)^2}\,kT\,d\omega. \tag{58.6}$$

La formule approchée (58.6) s'appelle *formule de Rayleigh-Jeans*: elle montre que dans le domaine des basses fréquences l'émissivité

du corps noir est proportionnelle au carré de la fréquence. Cette relation a été obtenue avant la formule de Planck à partir des considérations purement classiques et d'après la théorie classique elle devait être vérifiée pour toutes les fréquences. D'après cette formule, l'énergie totale du rayonnement est égale à l'infini:

$$\int_0^\infty r_\omega \, d\omega = \frac{kT}{(2\pi c)^2} \int_0^\infty \omega^2 \, d\omega,$$

du fait que la dernière intégrale est divergente. De cette façon, la théorie classique, en aboutissant à un résultat absurde, n'a pu expliquer l'émission des rayons. La relation (58.6) est visualisée sur la figure 9.1 par le pointillé dans le domaine des basses fréquences.

Aux hautes fréquences, lorsque $\hbar\omega/kT \gg 1$, l'exponentielle du dénominateur de (58.5) est bien plus grande que l'unité. Si on néglige cette dernière, on obtient ce qu'on appelle la *formule de Wien*

$$r_\omega \, d\omega \simeq \frac{\hbar\omega^3}{(2\pi c)^2} e^{-\hbar\omega/(kT)} \, d\omega, \qquad (58.7)$$

qui montre qu'aux hautes fréquences l'émissivité tend rapidement (exponentiellement) vers zéro. La loi de Wien est visualisée sur le graphique par le pointillé dans le domaine des hautes fréquences.

La position du maximum sur la courbe de l'émissivité peut se calculer en dérivant r_ω par rapport à ω et en égalant la dérivée à zéro. On a

$$\frac{dr_\omega}{d\omega} = \frac{d}{d\omega}\left[\frac{\hbar\omega^3}{(2\pi c)^2}\frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1}\right] =$$

$$= \frac{\hbar}{(2\pi c)^2}\left[\frac{3\omega^2}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1} - \frac{\omega^3 (\hbar/(kT))\, e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)}-1)^2}\right] = 0.$$

Cette équation se ramène à la forme

$$3(e^{\hbar\omega/(kT)}-1) - \frac{\hbar\omega}{kT} e^{\hbar\omega/(kT)} = 0$$

ou

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = 3 - 3e^{-\hbar\omega/(kT)}.$$

La dernière relation permet aisément d'obtenir par approximations successives:

$$\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)_0 = 3,$$

$$\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)_1 = 3 - e^{-3}\cdot 3 = 2{,}85,$$

. . . . . .

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = 2{,}82.$$

Ainsi, l'émissivité est maximale à la fréquence

$$\omega_{max} = 2{,}82 \frac{k}{\hbar} T,$$

qui est directement proportionnelle à la température absolue. Cette relation porte le nom de *loi de déplacement de Wien* et montre qu'aux températures plus élevées le maximum se déplace dans le sens des longueurs d'onde plus courtes (des fréquences plus élevées).

La puissance totale émise par unité de surface du corps noir s'appelle radiance énergétique. On peut la déterminer en calculant l'intégrale

$$R_e = \int_0^\infty r_\omega \, d\omega = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3 \, d}{(2\pi c)^2 \, (e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)}.$$

Si on introduit une nouvelle variable d'intégration $x = \hbar\omega/(kT)$, il vient *)

$$R_e = \frac{(kT)^4}{(2\pi c)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1} = \sigma T^4, \tag{58.8}$$

où

$$\sigma = 6{,}49 \frac{k^4}{(2\pi c)^2 \hbar^3} = 5{,}67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}.$$

La relation (58.8) est la *loi de Stefan-Boltzmann* qui montre que *la radiance énergétique est proportionnelle à la puissance quatre de la température absolue.* La constante σ s'appelle *constante de Stefan-Boltzmann.*

Montrons à titre de conclusion comment l'application du formalisme général permet de calculer la pression exercée par le rayonnement thermique sur les parois de la cavité. Compte tenu de (57.8) la formule (54.13) conduit à

$$P = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V}\left(-2{,}15 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} VT^4\right) = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4.$$

Ainsi, le rayonnement thermique exerce sur les parois de la cavité qui le contient une pression proportionnelle à la puissance quatre

*) $$\int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} \, dx = \int_0^\infty \sum_{m=1}^\infty x^3 e^{-mx} \, dx =$$

$$= \sum_{m=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-mx} \, dx = \sum_{m=1}^\infty \frac{3!}{m^4} = 6 \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^4} = 6 \frac{\pi^4}{90} \simeq 6{,}49$$

(cf. [12]).

de la température. Il est curieux de noter que la pression ne dépend pas du volume. Ceci traduit le fait que le nombre de photons dans la cavité n'est pas fixé. L'augmentation du volume s'accompagne d'une apparition de nouveaux photons, de sorte que leur concentration qui ne dépend que de la température se conserve.

§ 59. Phonons

La statistique des bosons peut être également utilisée pour décrire les phénomènes relatifs à un domaine tout à fait différent.

Aux basses températures, lorsque l'intervention des effets quantiques devient particulièrement importante, la plupart des matières se trouvent à l'état solide et leurs atomes forment des réseaux cristallins. Le déplacement de l'atome dans le réseau provoque le déplacement des atomes voisins et produit ainsi une onde se propageant dans le cristal. *La nature ondulatoire du mouvement des atomes dans un réseau cristallin permet d'édifier une théorie statistique des cristaux par analogie avec la théorie du rayonnement thermique dans la cavité.* La théorie complète est bien plus compliquée que dans le cas des ondes électromagnétiques, du fait que le réseau est discret et peut être le siège de vibrations de types différents (dans les cas les plus simples elles se divisent en vibrations transversales et longitudinales) ; enfin, les propriétés du cristal et, par suite, des ondes peuvent différer suivant les directions (anisotropie). Pour simplifier l'exposé, on peut, comme on le fait souvent, procéder par approximation en remplaçant le réseau réel par un milieu isotrope continu aux mêmes paramètres élastiques que ceux du réseau. Ceci se ramène en fait à dire que le réseau cristallin peut être remplacé par un milieu élastique, où la vitesse de propagation des ondes sonores (ondes de compression, de traction et de déplacement) est la même que dans le réseau et reste la même dans toutes les directions. On considère seulement trois types possibles de vibrations, dont deux correspondent aux ondes transversales à deux directions de polarisation réciproquement perpendiculaires, et un, à l'onde longitudinale. La théorie de chaque type de vibrations donne le même résultat, et la différence consiste en ce que la vitesse du son est différente pour les ondes longitudinales et transversales. En retenant ce fait, bornons-nous seulement à l'onde longitudinale, dont la vitesse de propagation est notée c_l.

Si les dimensions du cristal sont limitées, par exemple, s'il a la forme d'un parallélépipède de côtés a, b, c, on peut y observer les vibrations de fréquences bien déterminées. Les fréquences des vibrations dépendent des dimensions du cristal et des conditions de réflexion sur ses frontières libres. Bien que, en toute rigueur, l'ensemble des fréquences possibles soit discret, presque dans tous les cas présentant un intérêt pratique on peut le considérer comme conti-

nu. Dans cette approximation il n'importe pas tant de connaître la valeur exacte de chaque fréquence; il importe beaucoup plus de déterminer la densité de distribution de ces fréquences, i.e. le nombre dG des différentes ondes dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle $d\omega$. Autrement dit, il faut trouver la densité des états g_ω, où

$$dG = g_\omega d\omega.$$

D'une façon parfaitement analogue au cas des ondes électromagnétiques, il est commode d'admettre que seules les fréquences possibles sont telles que les composantes du vecteur d'onde $\mathbf{k}$, où

$$|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda = \omega/c_l$$

(c_l est la vitesse du son qui remplace la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques c), soient déterminées par les relations de la forme (46.4)

$$k_x = \frac{2\pi}{a} m_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{b} m_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{c} m_z \qquad (59.1)$$

(m_x, m_y et m_z sont des nombres entiers).

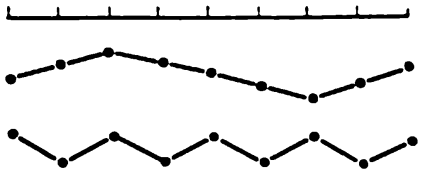


Fig. 9.2

Il existe toutefois une distinction importante par rapport aux ondes lumineuses, qui est liée à la nature discrète du réseau cristallin. Le spectre des fréquences des ondes électromagnétiques n'est pas limité supérieurement, de sorte qu'on peut avoir les fréquences aussi grandes que l'on veut ou les longueurs d'onde aussi petites que l'on veut. Dans les cristaux l'existence des ondes de longueur d'onde inférieure à une certaine valeur λ_{min} est impossible. Cette propriété résulte de la nature discrète du réseau et son explication la plus suggestive est donnée par la figure 9.2 qui représente les ondes transversales à longueur d'onde décroissante pour une chaîne unidimensionnelle des atomes (désignés par des points). La dernière d'entre elles correspond à la valeur minimale possible de la longueur d'onde égale à la double constante du réseau, lorsque les atomes voisins vibrent en opposition de phase.

Ainsi, la théorie des vibrations thermiques du réseau peut être réduite à la théorie des ondes sonores en équilibre, analogue à la théorie du rayonnement électromagnétique d'équilibre et en différant par ce que les types d'ondes possibles sont limités par la plus petite longueur d'onde λ_{min} ou par la fréquence maximale correspondante

$$\omega_{max} = 2\pi c_l/\lambda_{min}. \qquad (59.2)$$

Pour l'accord interne de la théorie, la valeur de ω_{max} doit être choisie à partir de la condition que le nombre total des différentes

ondes dans le cristal soit égal au nombre de degrés de liberté des atomes qui le composent. Si le nombre d'atomes est N, étant donné que chaque atome possède trois degrés de liberté, le nombre total de degrés de liberté est $3N$. Cela signifie que dans un réseau simple il y a N longueurs d'onde différentes pour chaque type des vibrations (une longitudinale et deux transversales). Ainsi, la condition déterminant ω_{max} peut s'écrire

$$\int_0^{\omega_{max}} \frac{4\pi\omega^2\,d\omega}{(2\pi c_l)^3} V = N,$$

i.e.

$$\frac{4\pi}{3}\frac{\omega_{max}^3}{(2\pi c_l)^3} V = N \quad \text{ou} \quad \omega_{max} = \sqrt[3]{6\pi^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} c_l.$$

Puisque dans un simple cristal cubique le volume d'un seul atome est égal à d^3, où d est la constante du réseau cubique, la dernière formule peut se mettre sous la forme

$$\omega_{max} = \sqrt[3]{6\pi^2}\, c_l/d = 2\pi c_l/(1{,}61d), \tag{59.3}$$

qui montre, en particulier, que $\lambda_{min} = 1{,}61d$.

En utilisant la condition de limitation des fréquences des ondes sonores, nous pouvons, par analogie avec (57.6), écrire pour le potentiel oméga

$$\Omega^* = \int_0^{\omega_{max}} kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}\right) \frac{4\pi\omega^2\,d\omega}{(2\pi c_l)^3} V. \tag{59.4}$$

La formule (59.4) se rapporte aux ondes du même type, par exemple aux ondes longitudinales, et de ce fait dans cette formule est omis le facteur 2 présent dans (57.6) et qui tient compte de deux polarisations possibles des ondes électromagnétiques.

Il convient de distinguer deux cas.

Si la limite d'intégration supérieure est sensiblement plus grande que $kT/\hbar$, en intégrant on aura affaire encore aux fréquences ω, telles que $\omega \gg kT/\hbar$, i.e.

$$e^{-\hbar\omega/(kT)} \ll 1.$$

Etant donné que pour ces fréquences

$$\ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}\right) \approx e^{-\hbar\omega/(kT)}$$

est une quantité très petite, la limite d'intégration supérieure peut être étendue, sans commettre une erreur notable, jusqu'à l'infini; il s'avère, alors, que la théorie se confond complètement avec la théorie du rayonnement électromagnétique. Au lieu de photons on

parle de *phonons* (quanta du son), le rôle de la célérité est assumé par la vitesse du son ; les phonons vérifient toutes les lois relatives au rayonnement thermique.

En particulier, par analogue avec (57.8), on a pour chaque type d'ondes (une longitudinale et deux transversales) :

$$\Omega^* = -1{,}07 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_{\text{ph}}^3} VT^4, \tag{59.5}$$

où c_{ph} est la vitesse de l'onde correspondante. Ensuite, le mode usuel permet d'obtenir les différentes caractéristiques thermodynamiques du réseau cristallin. Ainsi, en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz on obtient l'expression de l'énergie interne associée à chaque branche

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} = -3\Omega^* = 3{,}21 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_{\text{ph}}^3} VT^4.$$

On tient compte ici que pour les phonons $\mu = 0$.

La capacité calorifique du cristal à volume constant est la somme de trois termes analogues, dont chacun est conditionné par un type de vibrations et vaut

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 12{,}84 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_{\text{ph}}^3} VT^3.$$

Avec la baisse de la température, la capacité calorifique tend rapidement (comme T^3) vers zéro.

Dans un autre cas limite, $\omega_{\max}$ est sensiblement inférieur à $kT/\hbar$. Toutes les fréquences qui sont prises en compte dans l'intégrale sont dans ce cas telles que

$$\hbar\omega/(kT) \ll 1.$$

Alors, par exemple, pour l'énergie interne des phonons des vibrations longitudinales dont les fréquences se trouvent dans l'intervalle $d\omega$, on peut, en vertu de (58.1), développer l'exponentielle en série et se borner aux deux premiers termes pour obtenir

$$dU = \frac{4\pi\omega^2 \, d\omega}{(2\pi c_{\text{ph}})^3} V \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \simeq \frac{4\pi\omega^2 \, d\omega}{(2\pi c_{\text{ph}})^3} V \cdot kT. \tag{59.6}$$

La dernière égalité correspond au théorème d'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté, qui est vrai dans le cas classique. Le premier facteur détermine le nombre d'états dans l'intervalle de fréquence $d\omega$, et le deuxième montre qu'à chaque état correspond une énergie moyenne kT ($kT/2$ pour l'énergie cinétique et $kT/2$ pour l'énergie potentielle de l'onde). Si pour les oscillations électromagnétiques la formule correspondant à l'approximation classique conduisait à un résultat absurde (énergie interne infinie), il n'en est pas ainsi pour les ondes sonores, puisqu'elles possèdent une

limite supérieure des fréquences possibles. Dans ce cas limite l'énergie interne est décrite par l'expression

$$U = \int_0^{\omega_{max}} \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_l)^3} VkT = \frac{4}{3}\pi\omega_{max}^3 \frac{V}{(2\pi c_l)^3} kT. \quad (59.7)$$

Si on tient compte de la valeur de ω_{max} d'après la formule (59.3), la formule de l'énergie interne des ondes longitudinales s'écrit

$$U = NkT. \quad (59.8)$$

Si en plus des vibrations longitudinales un cristal peut être encore le siège de deux types d'ondes transversales, dans le cas limite envisagé l'énergie interne totale est

$$U = 3NkT. \quad (59.9)$$

Ceci est pleinement conforme au principe de Boltzmann. En effet, un atome du réseau possède trois degrés de liberté (déplacement suivant les axes des x, y, z), l'énergie qui revient à chaque degré de liberté étant kT ($kT/2$ pour l'énergie cinétique et $kT/2$ pour l'énergie potentielle). L'énergie moyenne totale d'un atome est égale à $3kT$ et donc l'énergie interne du réseau est donné par (59.9).

Pour la capacité calorifique on obtient dans ce cas la valeur constante

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk.$$

Les deux cas limites examinés ci-dessus correspondent aux basses et aux hautes températures. Le critère de leur réalisation peut s'écrire : pour

$$T \ll \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{\hbar}{k}\sqrt[3]{6\pi^2}\frac{c_{ph}}{d} = \theta_D$$

on a les formules quantiques et pour

$$T \gg \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{\hbar}{k}\sqrt[3]{6\pi^2}\frac{c_{ph}}{d} = \theta_D$$

les formules classiques (principe de l'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté). Le paramètre θ qui dépend des constantes universelles ($\hbar$, k) et des paramètres du réseau d'un cristal concret donné (c_{ph}, d) a la dimension de la température et porte le nom de *température de Debye* de ce cristal. Ainsi, si la température du cristal est sensiblement supérieure à celle de Debye, on peut recourir à la statistique classique, et si elle est du même ordre ou plus petite, il faut appliquer la statistique quantique. Les formules quantiques se simplifient sensiblement et deviennent analogues aux formules du rayonnement thermique pour une température bien inférieure à celle de Debye. Il convient de retenir que les températures de Debye des ondes longitudinales et transversales sont différentes, puisque les vitesses de propagation de ces ondes diffèrent elles aussi.

Problèmes du chapitre 9

1. Si la surface de l'antenne d'un radar $S = 10$ m^2 et son récepteur enregistre des signaux dans la bande des fréquences de 1 mHz à la longueur d'onde de 0,03 m, quelle sera la puissance du bruit, lorsque l'antenne est orientée vers le Soleil? La température du Soleil $T_S = 6000$ K, le carré du rapport du rayon solaire au rayon de l'orbite terrestre $\xi = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$.

Solution. Le rayonnement du Soleil correspond au rayonnement thermique à la température de 6000 K. Pour une longueur d'onde $\lambda = 3$ cm, le rapport $\hbar\omega/kT_S$ est égal à

$$\frac{\hbar\omega}{kT_S} = \frac{2\pi\hbar c}{k\lambda T_S} \simeq 10^{-4} \ll 1,$$

de sorte que pour calculer l'émissivité on peut utiliser la formule (58.6), où, dans notre cas, $d\omega = 2\pi \cdot 10^6\ s^{-1}$. A mesure qu'on s'éloigne du Soleil, la densité de l'énergie décroît d'une façon inversement proportionnelle au carré de la distance, de façon qu'au niveau de la Terre une unité de surface reçoit une puissance

$$\xi\varepsilon(\omega)\,d\omega = \xi\,\frac{\omega^2 kT_S}{(2\pi c)^2}\,d\omega.$$

La puissance totale reçue par l'antenne d'aire S est

$$S\xi\varepsilon(\omega)\,d\omega = S\xi\,\frac{\omega^2}{(2\pi c)^2}\,kT_S\,d\omega.$$

En y portant les valeurs numériques, on trouve la valeur du bruit: $2 \cdot 10^{-14}$ W.

2. Evaluer la capacité calorifique molaire du cuivre à la température de 900 et de -200 °C (la vitesse des ondes longitudinales dans le cuivre est de 4700 m/s, celle des ondes transversales, de 2260 m/s, la densité du cuivre est de 8,9 g/cm^3, la masse atomique est de 64 g/mole; adopter que la constante du réseau est de 0,228 nm).

Solution. Pour les ondes longitudinales la température de Debye $\theta_D = \sqrt[3]{6\pi^2}\hbar c_{ph}/(kd) = 618$ K, et pour les ondes transversales $\theta_D = 297$ K. A 900 °C la capacité calorifique peut se calculer d'après la formule (59.9). La chaleur molaire vaut donc 25 J/(K·mole). A -200 °C (73 K) on utilise la formule

$$C_{\mu V} = 12{,}84\,\frac{k^4}{\pi^2\hbar^3 c_{ph}^3}\,VT^3,$$

qui donne pour les ondes longitudinales 1,16 J/(K·mole) et pour les ondes transversales 10 J/(K·mole) (le volume V est défini par le rapport de la masse atomique à la densité).

CHAPITRE 10

STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC

§ 60. Fermions

Les particules qui possèdent un spin demi-entier (en unités de $\hbar$) s'appellent fermions. A la différence des bosons, en plus du principe d'indiscernabilité ils obéissent encore au principe de Pauli. Ceci impose des contraintes spéciales à la distribution des fermions suivant les

états possibles, de sorte que la statistique des fermions ou, autrement dit, la statistique de Fermi-Dirac se distingue sensiblement de la statistique de Bose-Einstein décrite au chapitre précédent.

On rapporte aux fermions:

1) les électrons;
2) les positons;
3) les nucléons (protons et neutrons);
4) certains noyaux et atomes.

Ce sont les électrons qui présentent un intérêt principal, puisque dans les conditions naturelles les positons sont rares (ils annihilent rapidement avec les électrons), alors que les masses des nucléons, des noyaux et des atomes sont si grandes que dans la plupart des cas on peut leur appliquer la statistique classique.

Comme nous l'avons déjà dit, à des températures très basses, lorsque les effets quantiques deviennent particulièrement importants, la matière se trouve ordinairement à l'état solide cristallin; il est alors commode d'envisager les propriétés statistiques en introduisant la notion de phonons (cf. § 59). Les phonons sont les particules de Bose quelles que soient les particules (bosons ou fermions) qui constituent le réseau cristallin.

§ 61. Distribution de Fermi-Dirac

Considérons un gaz d'électrons parfait, i.e. supposons que l'interaction des électrons peut être négligée. A première vue cette hypothèse semble injustifiée, car les électrons possèdent une charge et les forces électriques de leur interaction sont très importantes. On peut toutefois tenir approximativement compte de l'interaction des électrons par la méthode du champ self-consistant (cf. § 28), i.e. admettre qu'ils se trouvent dans un champ électrique externe équivalent au champ créé par les électrons eux-mêmes. Dans le cas particulier du plasma d'une décharge gazeuse ou des électrons dans un corps solide (métaux, semiconducteurs), le champ équivalent est souvent nul ou très faible, car la charge négative des électrons est en moyenne compensée par la charge égale des ions positifs.

Le système d'électrons qui n'interagissent pas entre eux peut être défini en indiquant la collection des états possibles des électrons isolés et leur distribution suivant ces états. D'une façon analogue au gaz de bosons parfait, choisissons comme sous-système un seul état affecté de l'indice i. Si l'énergie de cet état est ε_i, conformément à la distribution grand-canonique (le sous-système échange en permanence des électrons avec le système restant envisagé comme thermostat), on obtient pour le potentiel oméga de sous-système

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i^* = -kT \sum_n e^{(n\mu - \varepsilon_i n)/(kT)}. \qquad (61.1)$$

Formellement, la somme statistique figurant dans (61.1) est similaire à la somme (56.4) écrite pour le gaz de bosons. Une différence importante apparaît toutefois lorsqu'on fait intervenir le principe de Pauli. Si pour les bosons la sommation sur le nombre de particules à l'état donné s'étendait de $n = 0$ à $n = \infty$, pour les fermions n peut prendre, d'après le principe de Pauli, seulement deux valeurs: $n = 0$ et $n = 1$. Ainsi,

$$Z_i^* = \sum_n e^{(n\mu - n\varepsilon_i)/(kT)} = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}$$

et

$$\Omega_i^* = -kT \ln (1 + e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)}). \tag{61.2}$$

La formule (61.2) se distingue de la formule correspondante (56.5) valable pour les bosons par le signe devant l'exponentielle.

Le potentiel oméga du système tout entier s'obtient par la sommation des potentiels oméga de tous les sous-systèmes, i.e. par la sommation sur tous les états possibles:

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = -kT \sum_i \ln (1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}). \tag{61.3}$$

Toute la thermodynamique du gaz électronique parfait découle des relations (61.2) *et* (61.3). Cherchons notamment l'expression du nombre moyen de particules à l'état i. D'après la règle générale (54.10), on a

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}}{1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} + 1}. \tag{61.4}$$

La formule (61.4) qui donne le nombre moyen de particules à l'état d'énergie ε_i s'appelle *distribution de Fermi-Dirac*.

Le potentiel chimique μ peut être tiré de la condition que le nombre moyen de particules dans le système soit égal à la somme des moyennes aux états isolés:

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)} + 1}. \tag{61.5}$$

La dernière formule est également immédiate d'après (61.3) si on écrit

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i \Omega_i^* = \sum_i \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)} + 1}.$$

D'après (54.11) on peut obtenir pour l'énergie interne

$$U = \Omega^* - T\frac{\partial\Omega^*}{\partial T} + \mu\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} = -kT\sum_i \ln\left(1+e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}\right) -$$

$$-T\Big[-k\sum_i \ln\left(1+e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}\right) -$$

$$-kT\sum_i \frac{e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}}{\left(1+e^{(\mu-\varepsilon_i)/(kT)}\right)}\left(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT^2}\right)\Big] + \mu N. \qquad (61.6)$$

où on a utilisé la condition (61.5). Après la réduction des termes semblables, (61.6) entraîne

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/(kT)}+1}. \qquad (61.7)$$

La formule importante (61.7) détermine l'énergie interne du gaz de fermions parfait et a le sens du produit des énergies des particules par leur nombre moyen dans chacun des états possibles, i.e.

$$U = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i\rangle. \qquad (61.8)$$

§ 62. Gaz électronique dans un puits de potentiel

Un exemple important pour la pratique est fourni par le gaz d'électrons dans un puits de potentiel, car dans une approximation déterminée les métaux et les semiconducteurs peuvent être traités de cette façon. Comme l'état d'un électron dans un puits de potentiel est donné d'après (46.7) par les composantes de son impulsion et la relation entre l'énergie et l'impulsion est définie par la formule

$$p_i^2/(2m_0) = \varepsilon_i, \qquad (62.1)$$

on peut appliquer en principe les relations obtenues au paragraphe précédent. Toutefois il est commode de passer de la sommation sur les états discrets à l'intégration, car bien que les états soient discrets, ils se trouvent si près les uns des autres que du point de vue pratique on peut admettre dans de nombreux cas que leur distribution est continue. Le passage est réalisé absolument de la même façon que dans le cas du gaz de bosons. Dans l'espace des impulsions à un état correspond le volume

$$\Delta\Omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{2\pi\hbar}{a}\frac{2\pi\hbar}{b}\frac{2\pi\hbar}{c} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}, \qquad (62.2)$$

où $V = abc$ est le volume dans l'espace ordinaire. Le nombre d'états dont l'énergie est comprise dans l'intervalle de ε à $\varepsilon + d\varepsilon$ se calcule en divisant le volume $d\Omega$ correspondant à $d\varepsilon$ par $\Delta\Omega$. Plus exacte-

ment, le nombre d'états dG est égal à

$$dG = 2\frac{d\Omega}{\Delta\Omega}, \tag{62.3}$$

car chaque état à impulsion donnée peut être occupé par deux électrons qui se distinguent l'un de l'autre par la direction de leur spin.

La quantité $d\Omega$ est le volume de l'espace des impulsions compris entre p et $p + dp$, de sorte que

$$d\Omega = 4\pi p^2\, dp.$$

Si on prend en considération (62.1), il vient

$$d\Omega = 4\pi (2m_0)^{3/2} \frac{1}{2} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon. \tag{62.4}$$

En portant (62.2) et (62.4) dans (62.3), on trouve

$$dG = \frac{4\pi (2m_0)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^3} V, \tag{62.5}$$

ou

$$dG = g_\varepsilon\, d\varepsilon,$$

où la densité des états g_ε déterminant le nombre d'états par intervalle unitaire d'énergie est égale d'après (62.5) à

$$g_\varepsilon = \frac{4\pi (2m_0)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{(2\pi\hbar)^3} V. \tag{62.6}$$

En connaissant la densité des états il est facile de passer des sommes aux intégrales. Soit $f(\varepsilon)$ la fonction d'énergie qui ne varie pratiquement pas dans les intervalles $d\varepsilon$ de l'ordre de kT. La sommation sur tous les états peut alors se faire en deux étapes. A cet effet divisons toutes les valeurs possibles de l'énergie en intervalles $d\varepsilon$ et sommons d'abord sur les états à l'intérieur de chaque intervalle $d\varepsilon$, puis, additionnons les résultats obtenus. Par hypothèse, à l'intérieur d'un seul intervalle $f(\varepsilon)$ est pratiquement constante; le résultat de la première sommation est donc simplement la valeur de $f(\varepsilon)$ dans cet intervalle multipliée par le nombre d'états dG relatifs à cet intervalle. De la sorte, la sommation sur l'intervalle $d\varepsilon$ donne

$$f(\varepsilon)\, dG = f(\varepsilon)\, g_\varepsilon\, d\varepsilon.$$

Maintenant il est clair que la sommation sur les différents intervalles se ramène au calcul de l'intégrale

$$\int f(\varepsilon)\, g_\varepsilon\, d\varepsilon.$$

Finalement, la règle de passage de la somme à l'intégrale peut s'écrire

$$\sum_i f(\varepsilon_i) \to \int f(\varepsilon)\, g_\varepsilon\, d\varepsilon.$$

Ainsi, pour le potentiel oméga d'un gaz d'électrons parfait d'énergie comprise dans l'intervalle de ε *à* $\varepsilon + d\varepsilon$ *on obtient*

$$d\Omega^* = -kT \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)}\right) g_\varepsilon\, d\varepsilon =$$

$$= -kT \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)}\right) \frac{4\pi (m_0)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{(2\pi\hbar)^3} V\, d\varepsilon, \qquad (62.7)$$

et pour le potentiel oméga total de tous les électrons

$$\Omega^* = \int d\Omega^* = -\int_0^\infty kT \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)}\right) g_\varepsilon\, d\varepsilon.$$

Introduisons une nouvelle variable d'intégration $\xi = \varepsilon/(kT)$; on a alors

$$\Omega^* = -\frac{(kT)^{5/2} 4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V\Phi(\xi_0), \qquad (62.8)$$

où $\xi_0 = \mu/(kT)$, et la fonction $\Phi(\xi_0)$ est égale à

$$\Phi(\xi_0) = \int_0^\infty \ln\left(1 + e^{(\xi_0-\xi)}\right) \xi^{1/2}\, d\xi. \qquad (62.9)$$

Cette fonction ne peut pas être réduite aux fonctions élémentaires pour toutes les valeurs de l'argument, mais on peut obtenir des formules simples valables pour de petites et de grandes valeurs de la variable ξ_0.

Si ξ_0 est une petite quantité ($\xi_0 \ll -1$), l'exponentielle est petite elle aussi, et on a

$$\ln\left(1 + e^{(\xi_0-\xi)}\right) \simeq e^{(\xi_0-\xi)}.$$

Pour $\Phi(\xi_0)$ on obtient

$$\Phi(\xi_0) = e^{\xi_0} \int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{1/2}\, d\xi = e^{\xi_0} \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \qquad (62.10)$$

du fait que

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{1/2}\, d\xi = \int_0^\infty e^{-x^2} x\, d(x^2) = \int_0^\infty e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\pi}/2.$$

Dans le cas limite opposé, lorsque ξ_0 est une quantité importante ($\xi_0 \gg 1$), la contribution principale dans l'intégrale est due aux

valeurs de la fonction intégrée avec $\xi < \xi_0$, car pour $\xi > \xi_0$

$$\ln (1 + e^{-(\xi - \xi_0)}) \approx e^{-(\xi - \xi_0)} \ll 1.$$

Ceci nous autorise à arrêter l'intégration avec $\xi = \xi_0$ et à négliger l'unité devant l'exponentielle sous le signe du logarithme. On obtient alors

$$\Phi (\xi_0) \simeq \int_0^{\xi_0} \ln (e^{(\xi_0 - \xi)}) \, \xi^{1/2} \, d\xi = \frac{4}{15} \xi_0^{5/2}. \qquad (62.11)$$

§ 63. Gaz électronique non dégénéré

Il est commode de poursuivre l'étude des propriétés du gaz électronique parfait séparément pour les deux cas limites mentionnés dans ce qui précède. Le gaz de fermions parfait pour lequel $\xi_0 \ll -1$, i.e. le potentiel chimique μ est bien plus petit que $-kT$, est dit non dégénéré. Considérons-le de plus près.

On établit sans peine que *le gaz non dégénéré est un gaz qui obéit à la statistique classique*. Pour s'en rendre compte le plus facile est d'analyser sa fonction de distribution. Cherchons à cet effet le nombre moyen d'électrons dont l'énergie est comprise dans l'intervalle $d\varepsilon$. D'après la règle générale, on tire de (62.7)

$$dn = \frac{\partial (d\Omega^*)}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} + 1} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon V.$$

Si $\xi_0 \ll \xi$, on a $\mu \ll \varepsilon$ et donc avec une bonne approximation

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} + 1} \simeq e^{(-\varepsilon + \mu)/(kT)} = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)},$$

i.e. la distribution de Fermi-Dirac se transforme en distribution de Maxwell-Boltzmann qui se distingue par sa dépendance exponentielle caractéristique avec l'énergie de l'état. Ainsi,

$$dn = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon V. \qquad (63.1)$$

La formule (63.1) peut être également appliquée à une petite partie dV du volume V tout entier; alors, pour le nombre moyen de particules comprises dans l'intervalle $d\varepsilon$ et dans le volume dV on obtient

$$dn = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon \, dV. \qquad (63.2)$$

En comparant cette expression avec la fonction de distribution de Maxwell en énergies, et en multipliant à cet effet la formule (19.4) par la concentration des électrons n, on obtient la relation entre le potentiel chimique μ et la concentration des électrons dans

le cas d'un gaz non dégénéré:

$$e^{\mu/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2\pi}{(kT)^{3/2} (\pi)^{3/2}} n \tag{63.3}$$

ou

$$\mu = kT \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2} 2} = kT \ln \left[\sqrt{2} n\hbar^3 \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \right]. \tag{63.4}$$

Certes, ce résultat pouvait s'obtenir sans recourir à (19.4), en écrivant simplement que le nombre total moyen de particules dans dV égal à $n\,dV$ est déterminé par l'intégrale suivante:

$$n\,dV = dV \int_0^\infty e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon.$$

Le calcul de cette dernière nous amenerait encore à l'égalité équivalente à (63.3) ou (63.4).

De cette façon, le gaz non dégénéré obéit en effet à la statistique classique.

Quand donc on peut admettre que le gaz électronique est non dégénéré? La condition $\mu \ll -kT$, compte tenu de (63.4), entraîne

$$\ln \left[\sqrt{2} \hbar^3 n \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \right] \ll -1,$$

i.e.

$$\sqrt{2} \hbar^3 n \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \ll 1,$$

ou sous une autre forme

$$n \ll \left(\frac{m_0 kT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{63.5}$$

La relation (63.5) *est le critère d'un gaz électronique non dégénéré. Elle montre que la statistique classique est applicable lorsque la concentration des particules est faible et leur température suffisamment élevée.* Plus la masse de la particule est grande, plus l'application de la distribution de Maxwell-Boltzmann est justifiée. Les exemples de l'utilisation du critère (63.5) sont donnés par les problèmes à la fin du présent chapitre.

Etant donné qu'en l'absence de dégénérescence le gaz électronique obéit à la statistique classique, il est clair que ses propriétés ne se distinguent pas de celles d'un gaz monoatomique parfait. En particulier, son énergie interne et son équation d'état sont définies respectivement par les formules (38.3) et (36.2).

§ 64. Gaz électronique dégénéré

Considérons maintenant le cas limite opposé, lorsque $\xi_0 \gg 1$, autrement dit, lorsque le potentiel chimique est sensiblement supérieur à kT. *Le gaz électronique qui satisfait à la condition* $\mu \gg kT$ *est dit dégénéré.*

Conformément aux formules (62.8) et (62.11), le potentiel oméga d'un gaz dégénéré est de la forme

$$\Omega^* = -\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}(2m_0)^{3/2}\frac{4}{15}V\mu^{5/2}. \tag{64.1}$$

D'après la règle générale (54.13) on obtient pour l'équation d'état

$$P = \frac{2}{15}\frac{(2m_0)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\mu^{5/2}. \tag{64.2}$$

En appliquant (54.11) et en tenant compte que la température ne figure pas dans (64.1), on trouve pour l'énergie interne

$$U = \Omega^* - \mu\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} = -\frac{3}{2}\Omega^* = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2\hbar^3}V\mu^{5/2}. \tag{64.3}$$

Pour obtenir la dépendance manifeste de la pression et de l'énergie interne avec la température, il faut substituer dans (64.2) et (64.3) le potentiel chimique exprimé en fonction du nombre moyen de particules, la température et le volume. Si $\langle N\rangle$ est le nombre moyen d'électrons du système, on a d'après (54.10)

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2\hbar^3}V\mu^{3/2},$$

de la sorte

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2\hbar^3}\mu^{3/2}$$

et, donc,

$$\mu = \frac{n^{2/3}(5\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2m_0}. \tag{64.4}$$

En portant (64.4) dans (64.2) et (64.3), on peut trouver

$$P = \frac{(5\pi^2)^{5/3}\hbar^2}{15\pi^2 m_0}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{5/3} = \frac{(5\pi^2)^{5/3}\hbar^2}{15\pi^2 m_0}n^{5/3} \tag{64.5}$$

et

$$U = \frac{(5\pi^2)^{5/3}\hbar^2}{10\pi^2 m_0}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{5/3}V = \frac{(5\pi^2)^{5/3}\hbar^2}{10\pi^2 m_0}n^{5/3}V. \tag{64.6}$$

Ainsi, dans le cas d'un gaz dégénéré la pression et le volume ne dépendent pas de la température et la pression est inversement proportionnelle au volume à la puissance 5/3.

D'après (43.2) la capacité calorifique à volume constant est égale à

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Si on applique cette formule au gaz dégénéré, l'indépendance de son énergie interne par rapport à la température fait que sa capacité calorifique est nulle. Par contre, pour un gaz d'électrons non dégénéré la capacité calorifique est la même que pour un gaz monoatomique parfait, i.e. conformément à (43.6)

$$C_V = \frac{3}{2}\langle N\rangle k = \frac{3}{2} R \frac{M}{\mu_0}.$$

Les métaux possèdent un grand nombre d'électrons libres et c'était un mystère pour la théorie classique pourquoi la capacité calorifique établie expérimentalement n'est déterminée que par les ions du réseau. L'explication que donne à ce phénomène la statistique quantique est bien simple: dans les métaux le gaz électronique est fortement dégénéré (cf. le problème en fin de ce chapitre), ce qui fait que sa capacité calorifique est presque nulle.

Considérons maintenant le critère de dégénérescence du gaz électronique. A partir de la condition

$$\mu \gg kT$$

et compte tenu de l'expression du potentiel chimique (64.4) on obtient en posant $\langle N\rangle/V = n$, où n est la concentration, que

$$n^{2/3} \frac{(5\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2m_0} \gg kT.$$

En élevant les deux membres de l'égalité à la puissance 3/2 et en la résolvant par rapport à la concentration, on obtient

$$n \gg \left(\frac{m_0 kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2^{3/2}}{5\sqrt{\pi}}. \tag{64.7}$$

La condition (64.7) *est le critère de dégénérescence du gaz électronique.* La comparaison avec la relation (63.5) montre qu'au facteur négligeable proche de deux près, ces inégalités sont opposées l'une par rapport à l'autre.

A titre de conclusion considérons la forme de la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour le cas d'une forte dégénérescence. Lorsque $\mu \gg kT$, il est raisonnable de diviser tous les états possibles des électrons en deux groupes. Pour certains états pour lesquels l'énergie est sensiblement inférieure à μ, le nombre moyen de particules $\langle n_l\rangle$ à l'état donné est pratiquement égal à l'unité. En effet, si l'énergie de l'état ε_l est inférieure à μ au moins de 2 à $3kT$, dans la formule de Fermi (61.4) la valeur de l'exponentielle est très petite et, donc, $\langle n_l\rangle \simeq 1$. Au contraire, si l'état appartient à l'autre groupe

de façon que l'énergie ε_i est plus grande que μ au moins de quelques kT, l'exponentielle est très grande et donc $\langle n_i \rangle$ est voisin de zéro. Ainsi la fonction de distribution de Fermi est dans ce cas de la forme représentée sur la figure 10.1. Elle vaut pratiquement l'unité pour toutes les énergies inférieures à μ et est nulle pour toutes les énergies supérieures à μ. Il existe un domaine relativement étroit d'une largeur de l'ordre de $2kT$, où les variations s'échelonnent des valeurs proches de l'unité aux valeurs voisines de zéro. Pour l'état d'énergie ε_i égale au potentiel chimique μ, le nombre moyen de particules $\langle n_i \rangle$ est égal à $^1/_2$. On en tire que *le potentiel chimique est l'énergie d'un état dont la probabilité d'occupation est égale à* $^1/_2$.

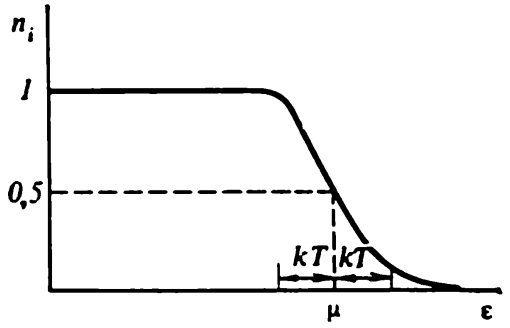


Fig. 10.1

Considérons comment change la formule de Richardson (21.15) pour le courant d'une émission thermoélectronique lorsqu'elle est appliquée au gaz électronique dégénéré (émission à partir des métaux).

La figure 10.2 représente le diagramme énergétique des électrons dans le métal. L'origine de lecture de l'énergie coïncide avec le fonds du puits de potentiel, μ désigne le niveau du potentiel chimique (niveau de Fermi), par A est noté le travail d'extraction appelé autrement affinité électronique et par

$$A_t = A - \mu, \tag{64.8}$$

ce qu'on appelle le travail d'extraction thermodynamique.

Pour les électrons qui peuvent s'échapper du métal, la distribution de Fermi coïncide avec la distribution de Maxwell-Boltzmann. En effet, on a pour eux $\varepsilon > A$, i.e. $\varepsilon - \mu > A_t \gg kT$ et donc

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}+1} \approx \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}}.$$

Ceci signifie que la formule (21.15) peut être utilisée également pour le gaz électronique dégénéré, à condition d'entendre par n une quantité définie par la formule (63.3). En effet, pour le gaz électronique dégénéré la relation entre μ et la concentration est donnée par la formule (64.4), de façon que dans le cas envisagé n n'a pas le sens de concentration et il vaut mieux éliminer cette quantité. En portant n de (63.3) dans la formule (21.15) on trouve

$$i_z = -\frac{env_m}{4} e^{-\frac{A}{kT}} = -\frac{e}{4}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} e^{-\frac{A}{kT}} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2} (kT)^{3/2} \pi^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 2\pi} =$$

$$= -\frac{e(kT)^2}{2}\frac{m_0}{\pi^2\hbar^3} e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{A}{kT}} = -e\frac{k^2 m_0}{2\pi^2\hbar^3} T^2 e^{-\frac{A_t}{kT}}, \tag{64.9}$$

où dans le résultat définitif figure le travail d'extraction thermodynamique A_t. Dans les métaux où le gaz électronique est dégénéré, l'énergie du niveau de Fermi ne dépend pas de la température (cf. (64.4)); donc, A_t peut être considéré comme une constante déterminant les propriétés du matériau donné. La relation (64.9) s'appelle formule de Dushman; elle définit la densité du courant de l'émission thermoélectronique des métaux. Le facteur qui figure devant l'exponentielle est proportionnel à T^2. Cette formule est vérifiée également pour un gaz électronique non dégénéré, mais dans ce cas le

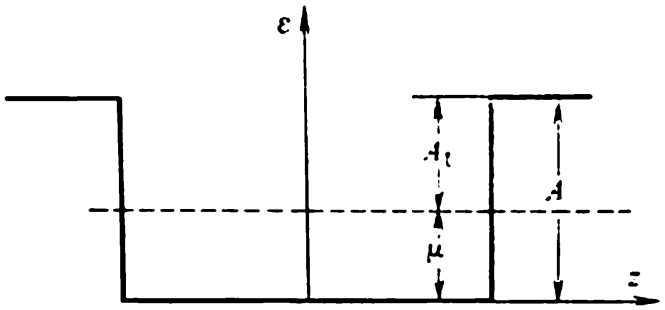


Fig. 10.2

travail d'extraction thermodynamique A_t est fonction de la température, puisque le potentiel chimique en dépend lui aussi. En portant l'expression du potentiel chimique (63.4) dans la formule de Dushman on obtient la formule de Richardson (21.15), où le facteur qui figure devant l'exponentielle est proportionnel à $\sqrt{T}$, et au lieu du travail d'extraction thermodynamique A_t l'exposant de l'exponentielle comporte l'affinité électronique A qui dans le modèle du puits de potentiel ne dépend pas de la température.

§ 65. Capacité calorifique des gaz à la lumière des effets quantiques

L'exemple du gaz électronique montre que les effets quantiques peuvent influencer sensiblement la capacité calorifique. Ainsi, dans le cas d'une forte dégénérescence la capacité calorifique des électrons est pratiquement nulle et ce n'est que dans un gaz électronique non dégénéré que sa valeur coïncide avec la valeur prédite par la théorie classique. Nous avons déjà dit que pour expliquer les divergences entre la théorie classique de la capacité calorifique des gaz et l'expérience il faut faire appel aux notions quantiques. Considérons les modifications ainsi obtenues sur un modèle peut-être quelque peu artificiel, mais bien simple, permettant d'élucider la question.

Supposons qu'il existe une molécule diatomique rigide animée d'un mouvement plan. Puisque la distance entre les atomes est rigou-

reusement constante, dans un tel modèle il y a trois degrés de liberté. Deux d'entre eux correspondent à la translation dans le plan (suivant les axes des x et des y), et un, à la rotation de la molécule sur l'axe perpendiculaire au plan (axe des z). D'après la théorie classique, l'énergie interne s'écrit dans ce cas

$$U = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle, \tag{65.1}$$

et la capacité calorifique

$$C_N = \frac{3}{2} k \langle N \rangle = \frac{M}{\mu_0} \frac{3}{2} R.$$

La différence principale entre la statistique quantique et la statistique classique consiste en ce qu'elle tient compte, d'une part, du principe d'indiscernabilité et du principe de Pauli (pour les fermions) et, d'autre part, de la nature discrète des valeurs que peut prendre l'énergie du système. Considérons le modèle d'une molécule animée d'un mouvement plan. Son énergie est l'énergie cinétique de la translation suivant les axes des x et des y et de la rotation sur l'axe des z. Soient m_0 la masse de la molécule et I_0 son moment d'inertie par rapport à l'axe qui passe par le centre de masse perpendiculairement au plan du mouvement. La mécanique enseigne que l'énergie cinétique totale peut être représentée sous la forme d'une somme de l'énergie cinétique de la translation et de l'énergie cinétique de la rotation sur l'axe qui passe par le centre de masse:

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{M_z^2}{2I_0}, \tag{65.2}$$

où p désigne l'impulsion de la molécule et M_z la projection du moment cinétique sur l'axe parallèle à l'axe des z et passant par le centre de masse de la molécule.

Les valeurs de l'énergie deviennent discrètes du fait que l'impulsion, tout comme le moment cinétique, prennent des valeurs discrètes. Comme nous l'avons établi au §49, l'énergie de la translation est définie par la formule (49.1) qui dans le cas considéré du modèle plan peut s'écrire

$$\varepsilon_{tr} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_0} \left[\left(\frac{m_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{m_y}{b} \right)^2 \right], \tag{65.3}$$

où a et b sont les dimensions du « récipient » plan suivant les axes des x et y, m_x et m_y des nombres entiers arbitraires. Voyons maintenant quelles sont les valeurs possibles du moment cinétique. En mécanique quantique on établit que la projection du moment cinétique sur un certain axe des z est donnée par la relation

$$M_z = m\hbar, \tag{65.4}$$

où m est un nombre entier arbitraire. La nécessité de la relation (65.4) peut être expliquée sans trop de rigueur, mais d'une manière suggestive suivante. Si une molécule se compose de deux atomes identiques, en tournant chacun d'eux décrit un cercle de diamètre l, où l est la distance entre les atomes. Cette distance étant invariable, dans leur mouvement rotatif les atomes peuvent être considérés comme une seule particule possédant une masse globale, i.e. la masse de la molécule. Le moment cinétique de cette particule est

$$M_z = p_{\text{rot}} \frac{l}{2}, \tag{65.5}$$

où p_{rot} est la quantité de mouvement de rotation suivant le cercle de diamètre l. Le mouvement suivant un cercle doit être considéré comme le mouvement dans le « récipient » dont la longueur est égale à la longueur du cercle πl. En vertu des formules (46.7) les valeurs possibles de l'impulsion rotative dans un tel mouvement sont

$$p_{\text{rot}} = \frac{2\pi\hbar}{\pi l} m,$$

où m est un nombre entier. En portant cette dernière expression dans (65.5) on trouve que la projection du moment cinétique est définie par la formule (65.4), i.e. elle prend des valeurs discrètes. Il est clair que les valeurs de l'énergie rotative

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{M_z^2}{2I_0} = \frac{m^2\hbar^2}{2I_0} \tag{65.6}$$

sont discrètes elles aussi.

Pour établir les propriétés statistiques du modèle considéré il faut d'abord trouver le potentiel oméga, ce qui nécessite le calcul de la somme statistique. En prenant pour sous-système toutes les molécules se trouvant à l'état i défini par une collection déterminée des nombres m_x, m_y, m, i.e. possédant l'énergie

$$\varepsilon_i = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0a^2} m_x^2 + \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0b^2} m_y^2 + \frac{\hbar^2}{2I_0} m^2. \tag{65.7}$$

on peut écrire pour la somme statistique du sous-système

$$Z^* = \sum_{n_i} e^{-[(\varepsilon_i - \mu)/(kT)]n_i},$$

où n_i est le nombre de molécules à l'état i. La somme de cette forme a été déjà calculée et le résultat dépend du spin total de la molécule. S'il est demi-entier, la molécule se rapporte aux fermions et en vertu du principe de Pauli il ne se présente que deux éventualités : $n_i = 0$ et $n_i = 1$. Pour Z_i^* on obtient

$$Z_i^* = 1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}.$$

Si le spin total est entier, la molécule est un boson et $n_i = 0, 1, \ldots$ $\ldots, \infty$. Alors (cf. § 56),

$$Z_i^* = (1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)})^{-1}.$$

Pour le potentiel oméga du sous-système on trouve respectivement pour les molécules constituant les particules de Fermi

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i = -kT \ln (1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)})$$

et pour les molécules constituant les particules de Bose

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i = kT \ln (1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}).$$

Lorsque la concentration des molécules est assez faible de sorte que le potentiel chimique soit négatif et sensiblement plus grand en valeur absolue que kT, le terme exponentiel figurant sous le signe du logarithme dans les deux expressions du potentiel oméga s'avère petit devant l'unité; alors, les deux expressions se ramènent approximativement à une seule et même expression

$$\Omega_i^* = -kTe^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}.$$

On voit sans peine que cette expression coïncide avec (56.7) qui définit le potentiel oméga du système calculé sans tenir compte de l'indiscernabilité des particules. Evaluons à quelles concentrations l'hypothèse avancée plus haut est juste. Comme dans cette approximation le potentiel oméga est le même aussi bien pour les bosons que pour les fermions, on peut utiliser la condition de non-dégénérescence du gaz de Fermi. Supposons que dans une molécule la masse des atomes est égale à celle d'un atome d'hydrogène $m_H = 1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg; alors, (63.5) entraîne qu'aux températures supérieures à 20 K (température de liquéfaction de l'hydrogène à pression normale), la condition de non-dégénérescence est respectée, si la concentration des molécules est inférieure à $n = 1{,}7 \cdot 10^{28}$ m^{-3}. Une concentration si élevée correspond aux milieux condensés (liquides, solides) de sorte que la condition de non-dégénérescence dans le gaz peut être considérée comme satisfaite. Le potentiel oméga de tout le système est

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = -kT \sum_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)} = -kTe^{\mu/(kT)} \sum_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}.$$

La sommation sur i se ramène pratiquement à la sommation sur m_x, m_y et m; on a donc

$$\Omega^* = -kTe^{\mu/(kT)} \sum_{m_x} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \sum_{m_y} e^{-\beta m_y^2/(kT)} \sum_m e^{-\gamma m^2/(kT)},$$

où, d'après (65.2) et (65.5),

$$\alpha = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0a^2}, \quad \beta = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0b^2}, \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{2I_0}.$$

Pour ce qui suit il importe d'attirer l'attention sur une grande différence entre les coefficients α, β et γ. En effet, le moment d'inertie de la molécule est égal à la somme des produits de la masse des atomes par le carré de leur distance à l'axe de rotation, i.e.

$$I_0 = \frac{m_0 l^2}{2}.$$

Ainsi, dans α et β figurent les produits $m_0 a^2$ et $m_0 b^2$, où a et b sont les dimensions du récipient, et dans γ figure le produit $m_0 l^2$, où l est la distance entre les atomes. Si les dimensions du récipient $a \approx b \approx 10^{-2}$ m et la distance entre les atomes $l \simeq 0{,}7 \cdot 10^{-10}$ m, ce qui correspond à la distance entre ces atomes dans une molécule d'hydrogène, en admettant que la masse des deux atomes est égale à la masse d'un atome d'hydrogène, on obtient pour les coefficients les estimations suivantes: $\alpha \approx \beta \approx 7 \cdot 10^{-37}$ J, $\gamma \approx 1{,}4 \cdot 10^{-21}$ J.

Supposons que le gaz est porté à une température élevée et kT est sensiblement supérieur à α, β et γ. Alors, les trois sommes peuvent être ramenées approximativement à des intégrales de même type, qui se distinguent par la valeur du paramètre (α, β ou γ). Examinons l'une d'entre elles, par exemple sur m_x. En retenant que le nombre m_x varie de $-\infty$ à $+\infty$ et qu'en passant d'un terme de la somme à l'autre il varie de $\Delta m_x = 1$, on peut écrire

$$\sum_{m_x=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} = \sum_{m_x=-\infty}^{\infty} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \Delta m_x \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m^2/(kT)}\, dm.$$

Utilisons les résultats de l'annexe 2 pour calculer l'intégrale obtenue:

$$\sum_{m_x} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \approx \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}\pi.$$

Ainsi, à des températures suffisamment élevées,

$$\Omega^* \simeq -kT e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}. \tag{65.8}$$

D'après (54.10) le nombre moyen de molécules

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}, \tag{65.9}$$

et conformément à (54.11) l'énergie interne

$$U = \Omega^* - T\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \frac{3}{2} kT e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}$$

ou, si on utilise (65.9),

$$U = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle,$$

ce qui est en plein accord avec la conclusion de la théorie classique (65.1). Quelles sont alors les températures auxquelles la molécule fait preuve des trois degrés de liberté? α et β étant bien inférieurs à γ, la contrainte mentionnée plus haut est observée si $kT \gg \gamma$. En tenant compte de la valeur numérique de γ et de la constante de Boltzmann, on trouve que l'inégalité est vérifiée aux températures bien plus grandes que T' :

$$T' = \gamma/k = 100 \text{ K}.$$

Etablissons maintenant ce qui se produit aux températures sensiblement inférieures à T'. Si la température est telle que $kT \ll \gamma$, mais kT est encore bien plus grand que α et β, les sommes contenant les paramètres α et β ne changent pas leur valeur, alors que la somme sur γ se ramène à l'unité. En effet, pour $\gamma \gg kT$, tous les termes de la somme, sauf celui où $m = 0$ sont très petits, de sorte qu'avec une bonne précision

$$\sum_m e^{-\gamma m^2/(kT)} \simeq 1.$$

L'expression du potentiel oméga s'écrit alors

$$\Omega^* = -kTe^{\mu/(kT)} \frac{\pi kT}{\sqrt{\alpha\beta}}, \qquad (65.10)$$

i.e. elle est telle qu'on dirait que la molécule ne possède que deux degrés de liberté relatifs à la translation. Ainsi, à $T \ll T'$ le degré de liberté rotatoire « gèle ». Naturellement, si à l'aide de (65.10) on calcule l'énergie interne et la capacité calorifique, on obtient des grandeurs qui correspondent à deux degrés de liberté:

$$U = kT\langle N\rangle, \quad C_V = \langle N\rangle k.$$

Au besoin on peut suivre la variation de la capacité calorifique d'une valeur limite jusqu'à l'autre; à cet effet il suffit de recourir à l'expression de la capacité calorifique obtenue à partir du potentiel oméga, où la somme sur γ n'est pas remplacée par une intégrale. Pour le domaine de transition il suffit de tenir compte de quelques termes de la somme ($m = 0, \pm 1, \pm 2$), l'influence exercée par les autres termes étant faible. Il est pourtant raisonnable de réaliser de tels calculs pour un modèle plus réaliste que le modèle étudié dans ce qui précède.

L'exposé précédent permet de comprendre la raison pour laquelle dans les molécules diatomiques, ainsi que dans les molécules linéaires, i.e. les molécules polyatomiques dont les atomes reposent sur le même axe, il faut prendre en considération seulement cinq degrés de liberté et non pas six, comme c'est le cas des molécules polyatomiques non linéaires. C'est que pour les molécules linéaires le moment d'inertie par rapport à l'axe sur lequel reposent les atomes est très

petit, de sorte que le paramètre correspondant γ et la température T' soient très grands. En effet, lors de la rotation de la molécule sur cet axe le moment d'inertie est déterminé surtout par les électrons, dont la masse est de trois ordres inférieure à celle du noyau. Pour ce qui est de la contribution des noyaux eux-mêmes, leur rayon étant de quatre ordres inférieur au rayon de l'atome, leur contribution au moment d'inertie relativement à l'axe qui passe par les noyaux est de huit ordres inférieure à la contribution relative aux axes perpendiculaires à cette direction.

D'une façon analogue on peut expliquer la raison pour laquelle les vibrations des atomes des molécules les uns par rapport aux autres ne se manifestent pas aux basses températures. Les valeurs de l'énergie du mouvement vibratoire étant également discrètes, pour l'énergie kT inférieure à l'énergie minimale nécessaire pour l'excitation des vibrations, la probabilité d'excitation est si petite que dans le calcul des sommes statistiques les vibrations ne doivent pas être prises en compte.

Ainsi, *la théorie quantique permet d'expliquer la relation fonctionnelle entre la capacité calorifique et la température qui correspond à l'allure observée de cette dépendance.*

Problèmes du chapitre 10

1. La concentration des électrons dans le cuivre est de $8{,}5 \cdot 10^{28}$ m^{-3}. Déterminer si le gaz électronique est dégénéré ou n'est pas dégénéré à la température ordinaire. A quelle température a lieu le passage de l'état dégénéré à l'état non dégénéré pour la concentration donnée?

Solution. Pour $T = 300$ K on a

$$\left(\frac{m_0 kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2^{3/2}}{5\sqrt{\pi}} \simeq 1{,}3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3},$$

ce qui est bien inférieur à $n = 8{,}5 \cdot 10^{28}$ m^{-3}, donc le gaz est dégénéré. Il devient non dégénéré à une température sensiblement supérieure à la température de fusion et d'évaporation du cuivre.

2. Dans la décharge gazeuse la concentration mesurée des électrons $n = 10^{18}$ m^{-3} et leur température est de 2000 K. Quelle est la pression des électrons?

Solution. Dans ce cas le gaz est non dégénéré étant donné que

$$\left(\frac{m_0 kT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \simeq 10^{26} \text{ m}^{-3},$$

ce qui est bien supérieur à la valeur de la concentration. On en tire que pour le calcul de la pression on peut utiliser la formule (36.2)

$$P = nkT \simeq 3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}.$$

PARTIE IV

PHYSIQUE STATISTIQUE DES ÉTATS HORS D'ÉQUILIBRE

CHAPITRE 11

ÉQUATION DE BOLTZMANN

§ 66. Fonction de distribution dans le cas hors d'équilibre

Au chapitre 5 nous avons montré que dans la statistique classique une description complète d'un système se trouvant en équilibre est donnée par la distribution de Gibbs (ou la distribution grand-canonique lorsque le nombre de particules dans le système est variable). Dans la pratique on a souvent affaire aux systèmes hors d'équilibre et on se demande alors quelle est leur densité de probabilité.

L'étude des systèmes hors d'équilibre étant un problème très compliqué, nous n'examinerons dans ce qui suit que le cas d'un gaz parfait, i.e. d'un ensemble des particules dont l'interaction est si faible qu'on peut la négliger. Le mouvement de chaque particule d'un gaz parfait est indépendant, et c'est pourquoi la fonction de distribution totale d'un système est définie par la fonction de distribution d'une seule particule. Pour s'en assurer, il suffit de reprendre les raisonnements du § 30. En effet, si $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est la fonction de distribution, alors

$$dn/N = f(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\tau\, d\Omega/N = dW(\mathbf{r}. \mathbf{p})$$

est la probabilité pour que la particule se trouve dans le volume $d\gamma = d\tau\, d\Omega$ de l'espace μ.

Le mouvement des particules étant indépendant, la probabilité pour la particule *1* de se trouver dans le volume $d\gamma_1$ et pour la particule *2* dans le volume $d\gamma_2$ est donnée par le produit des probabilités, i.e.

$$dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = dW(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\, dW(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = \\ = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\, d\gamma_1 f(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)\, d\gamma_2 \frac{1}{N^2}.$$

On peut poursuivre ces raisonnements et on obtient alors pour la densité de probabilité de tout le système

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 \ldots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{N^N} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \ldots f(\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N).$$

Ainsi, *la tâche principale de la théorie du gaz parfait est d'établir la fonction de distribution hors d'équilibre pour une seule particule.* Puisqu'il s'agit de l'état hors d'équilibre, cette fonction se distingue de la distribution de Maxwell-Boltzmann et il faut posséder une certaine méthode générale permettant de trouver les fonctions de distribution inconnues. Cette méthode a été donnée par Boltzmann. elle consiste à résoudre l'équation qu'il a proposée et qui porte le nom d'*équation cinétique* ou d'*équation de Boltzmann.* Avant d'étudier l'équation pour la fonction de distribution, considérons le problème relevant du domaine de l'hydrodynamique et qui permet de mieux comprendre le sens de l'équation cinétique.

§ 67. Equation de continuité

Considérons le mouvement du gaz de densité ρ. Si m_0 est la masse d'une molécule de gaz, la concentration est égale à

$$n = \rho/m_0.$$

La figure 11.1 représente le système de coordonnée et un élément de volume imaginaire de côtés dx, dy, dz. Supposons d'abord que le gaz se déplace suivant l'axe des y, et considérons la variation de sa masse dans l'élément de volume dégagé. Puisque la de sité du gaz en un point donné de l'espace varie à la vitesse $\partial\rho/\partial t$, la variation de la masse en un intervalle de temps dt peut s'écrire

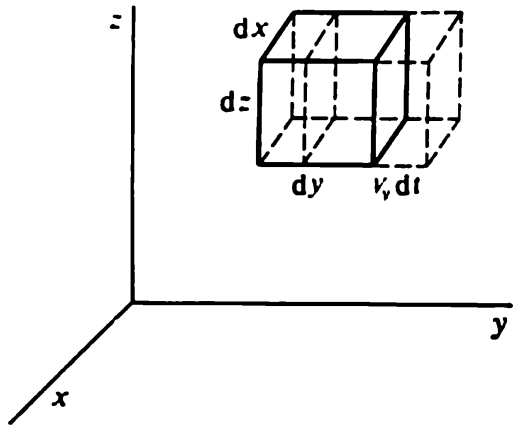


Fig. 11.1

$$dM = \frac{\partial\rho}{\partial t}\, dt\, d\tau, \qquad (67.1)$$

où $d\tau = dx\, dy\, dz$. L'accroissement ou la diminution de la masse est dû seulement au fait que la quantité de gaz arrivant par la face gauche de coordonnée y n'est pas égale à la quantité de gaz s'écoulant par la face droite de coordonnée $y + dy$. Si la vitesse de l'écoulement est v_y, en un intervalle de temps dt le volume de gaz qui coïncide à l'instant t avec $d\tau$, se déplace d'une distance $v_y\, dt$; de plus, si les vitesses au voisinage des faces droite et gauche ne sont pas les mêmes, il peut se dilater quelque peu ou se comprimer. La figure 11.1 montre que la quantité de gaz qui sort du volume est égale à

$$\rho v_y\, dt\, dx\, dz = \rho\,(y + dy)\, v_y\,(y + dy)\, dt\, dx\, dz. \qquad (67.2)$$

La quantité de gaz qui y est amenée du côté gauche est

$$\rho\,(y)\, v_y\,(y)\, dt\, dx\, dz. \qquad (67.3)$$

La différence entre les expressions (67.2) et (67.3) consiste dans le fait que la densité et la vitesse de l'écoulement près de la face gauche y ne sont pas en général égales à leurs valeurs près de la face droite $y + dy$. L'accroissement de la masse en un temps dt est égal à l'excès de masse entrante par rapport à la masse sortante, i.e. à la différence

$$\rho(y)\, v_y(y)\, dt\, dx\, dz - \rho(y + dy)\, v_y(y + dy)\, dt\, dx\, dz.$$

Etant donné que y et $y + dy$ se distinguent d'une quantité infinitésimale dy, cette différence peut être mise sous la forme

$$-\frac{\partial}{\partial y}[\rho(y)\, v_y(y)]\, dy\, dt\, dx\, dz = -\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y}\, dt\, d\tau. \qquad (67.4)$$

D'après la loi de la conservation de la masse, en égalant (67.3) à (67.4), on peut écrire

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y).$$

Si le courant de gaz comporte les composantes de la vitesse suivant les trois axes, les raisonnements analogues à ceux qui précèdent montrent que l'équation de continuité est de la forme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left[\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z}\right]. \qquad (67.5)$$

En divisant les deux membres de (67.5) par la masse d'une molécule m_0, on trouve qu'elle peut être écrite sous la forme de la loi de la conservation du nombre de particules

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\left[\frac{\partial(n v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(n v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(n v_z)}{\partial z}\right]. \qquad (67.6)$$

Dans les notations de l'analyse vectorielle on a

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}(n\mathbf{v}). \qquad (67.7)$$

L'équation de continuité sous la forme (67.6) *ou* (67.7) *montre que dans un certain volume la variation du nombre de particules est égale à l'excès du nombre de particules entrantes par rapport à celui des particules sortantes.*

§ 68. Equation cinétique de Boltzmann

Boltzmann a proposé l'équation permettant de déterminer la fonction de distribution. Rappelons-nous qu'en physique statistique du gaz parfait l'état d'une particule est décrit par ses trois coordonnées (x, y, z) et trois composantes de l'impulsion (p_x, p_y, p_z), i.e. par six coordonnées de l'espace des phases (l'espace μ selon § 30). D'après son sens la fonction de distribution doit être considérée

comme la concentration des particules dans l'espace μ, puisque l'expression

$$dn = f(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d\gamma$$

définit le nombre moyen de particules dans un élément de volume $d\gamma$ de l'espace μ à six dimensions.

La variation du nombre de particules dans $d\gamma$ est conditionnée par le fait que certaines d'entre elles changent leurs coordonnées ou les valeurs de l'impulsion et s'échappent de $d\gamma$, alors que d'autres y entrent. Ainsi, pour la fonction de distribution on a l'équation analogue à l'équation de continuité, mais écrite dans l'espace des phases.

Si la position de la particule dans l'espace des phases est donnée par le vecteur à six dimensions $\mathbf{r}_{ph}$ à composantes

$$\mathbf{r}_{ph} = \{x, y, z, p_x, p_y, p_z\},$$

on doit entendre par vitesse de mouvement dans l'espace des phases un vecteur à six dimensions à composantes

$$\mathbf{v}_{ph} = \{\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{p}_x, \dot{p}_y, \dot{p}_z\},$$

où le point désigne la dérivée par rapport au temps. Etant donné que d'après le sens de l'impulsion

$$\dot{x} = p_x/m_0, \quad \dot{y} = p_y/m_0, \quad \dot{z} = p_z/m_0 \tag{68.1}$$

et d'après la deuxième loi de Newton

$$\dot{p}_x = F_x, \quad \dot{p}_y = F_y, \quad \dot{p}_z = F_z, \tag{68.1'}$$

où F_x, F_y, F_z sont les composantes du vecteur de la résultante de toutes les forces appliquées à la particule, l'équation cinétique de Boltzmann peut se mettre sous la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\left[\frac{1}{m_0}\frac{\partial}{\partial x}(fp_x) + \frac{1}{m_0}\frac{\partial}{\partial y}(fp_y) + \frac{1}{m_0}\frac{\partial}{\partial z}(fp_z) + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial p_x}(fF_x) + \frac{\partial}{\partial p_y}(fF_y) + \frac{\partial}{\partial p_z}(fF_z)\right], \tag{68.2}$$

ou pour les forces ne dépendant pas de la vitesse de la particule

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p_x}{m_0}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{p_y}{m_0}\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{p_z}{m_0}\frac{\partial f}{\partial z} - F_x\frac{\partial f}{\partial p_x} - F_y\frac{\partial f}{\partial p_y} - F_z\frac{\partial f}{\partial p_z}. \tag{68.3}$$

Si on utilise la notion de *gradient* de la fonction, l'équation (68.3) s'écrit sous une forme plus condensée. On appelle gradient de la fonction f dans un espace ordinaire le vecteur dont les projections

sont

$$\operatorname{grad}_r f = \left\{ \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right\}.$$

D'une façon analogue, on appelle gradient dans l'espace des impulsions le vecteur

$$\operatorname{grad}_p f = \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_x}, \frac{\partial f}{\partial p_y}, \frac{\partial f}{\partial p_z} \right\}.$$

On voit sans peine que (68.3) est équivalente à l'équation suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f - \mathbf{F} \operatorname{grad}_p f. \tag{68.4}$$

L'équation (68.4) *dite cinétique a été établie par Boltzmann pour le calcul de la fonction de distribution f.*

L'équation (68.3) conduit simplement au *théorème de Liouville* ou, plus exactement, au cas particulier de ce théorème qui se rapporte à l'espace μ à six dimensions.

La dérivée totale par rapport au temps de la fonction de distribution, i.e. la dérivée calculée compte tenu de la variation des coordonnées x, y, z de la particule et de son impulsion p_x, p_y, p_z conformément à la loi du mouvement, est

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial f}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial f}{\partial z}\dot{z} + \frac{\partial f}{\partial p_x}\dot{p}_x + \frac{\partial f}{\partial p_y}\dot{p}_y + \frac{\partial f}{\partial p_z}\dot{p}_z.$$

Si on tient compte des équations (68.1) et (68.1'), on tire de (68.3) que la dérivée totale est nulle:

$$\frac{df}{dt} = 0.$$

Supposons que N particules soient réparties uniformément dans un certain volume de l'espace des phases $\Delta\gamma$; alors, la fonction de distribution n'est différente de zéro que dans $\Delta\gamma$ et y est égale à

$$f = \frac{N}{\Delta\gamma}.$$

Puisque $df/dt = 0$, cette valeur se conserve également dans le domaine $\Delta\gamma'$ où les particules passent du domaine $\Delta\gamma$ en un temps t. Alors, la condition

$$\frac{N}{\Delta\gamma} = \frac{N}{\Delta\gamma'}$$

entraîne que

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma',$$

i.e. *lorsque le volume de phase se déplace sa valeur se conserve.* Cette proposition constitue précisément le contenu du *théorème de Liouville.*

§ 69. Interaction avec le thermostat

Il s'avère pratiquement plus commode d'utiliser non pas la forme exacte de l'équation cinétique (68.3), mais sa forme approchée. Pour expliquer le caractère des simplifications nécessaires, examinons, par exemple, le comportement des électrons dans le plasma d'une décharge gazeuse. En admettant que le gaz électronique soit classique et parfait, nous négligeons l'interaction des électrons entre eux, mais tenons compte de l'interaction des champs électriques extérieurs, ainsi que de l'interaction avec les ions et les molécules neutres. Lorsque les champs extérieurs sont absents et les ions et les molécules sont en équilibre, les électrons gardent l'équilibre eux aussi. Qui plus est, si l'état d'équilibre des électrons est perturbé d'une façon quelconque, ils le reprennent par suite des collisions avec les ions et les molécules. Ainsi, les ions et les molécules doivent être envisagés comme un thermostat, dont l'interaction avec le système étudié (gaz électronique) ramène ce dernier à l'équilibre déterminé par la température du thermostat.

Dégageons du dernier terme de (68.4) sa partie qui décrit l'interaction avec le thermostat et écrivons

$$\mathbf{F}\,\mathrm{grad}_p f = \mathbf{F}_{\mathrm{ext}}\,\mathrm{grad}_p f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}}. \tag{69.1}$$

Dans (69.1) $\mathbf{F}_{\mathrm{ext}}$ sont les forces extérieures (par exemple, $-e\mathbf{E}$ pour les électrons se trouvant dans un champ électrique d'intensité $\mathbf{E}$), et $(\partial f/\partial t)_{\mathrm{col}}$ la notation du résultat d'interaction du système avec le thermostat (des collisions des électrons avec les ions et les molécules neutres). En général la forme du terme $(\partial f/\partial t)_{\mathrm{col}}$ diffère suivant les collisions qui sont prises en compte, mais dans une certaine classe des cas, on peut le représenter de la façon suivante:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} = -\frac{f-f_0}{\tau}, \tag{69.2}$$

où f est la fonction de distribution hors d'équilibre, f_0 la fonction de distribution à l'équilibre, τ le paramètre nommé temps de relaxation.

Quelles considérations suggèrent cette expression?

Premièrement, les collisions ne doivent pas perturber la distribution à l'équilibre, puisque ce sont précisément elles qui l'établissent. On voit aisément que si $f = f_0$, on a $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} \equiv 0$. L'égalité à zéro a lieu pour les particules de n'importe quelles impulsions, de sorte que la relation (69.2) satisfait au principe du bilan détaillé.

Deuxièmement, si les écarts de l'équilibre sont petits, il faut s'attendre à ce que la vitesse de retour à l'équilibre doit être proportionnelle à l'écart par rapport à l'état d'équilibre, i.e.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{col}} \sim (f-f_0).$$

Le paramètre τ est considéré comme une grandeur connue, par exemple de l'expérience. Son sens est facile à élucider d'après le cas particulier suivant. Supposons que la distribution des particules dans l'espace soit homogène et hors d'équilibre par rapport aux impulsions, alors que les forces extérieures sont absentes. Ainsi, si sous l'action d'un champ électrique extérieur homogène le gaz est parcouru par un courant électrique, la fonction de distribution est hors d'équilibre, mais homogène dans l'espace, i.e. ne dépend pas des coordonnées. Supposons qu'à l'instant $t = 0$ le champ est débranché et, par suite, les forces extérieures s'annulent. La fonction de distribution étant hors d'équilibre avant le branchement du champ, il est clair que par la suite, pendant un certain temps, elle sera également différente de f_0. Pour les instants ultérieurs à $t = 0$ l'équation de Boltzmann est de la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \tag{69.3}$$

le terme $(\mathbf{p}/m_0)\,\mathrm{grad}_r f$ étant nul du fait que la dérivation par rapport aux coordonnées donne zéro (la fonction de distribution est homogène), et le terme $\mathbf{F}_{ext}\mathrm{grad}_p f$ s'annule du fait que les forces extérieures sont nulles. La solution de l'équation (69.3) s'obtient aisément et prend la forme

$$f(t) = f_0 + [f(0) - f_0]\,e^{-t/\tau}, \tag{69.4}$$

où $f(0)$ est la valeur de la fonction de distribution hors d'équilibre à l'instant initial. On voit que la quantité

$$\Delta f = [f(0) - f_0]\,e^{-t/\tau}, \tag{69.5}$$

qui détermine l'écart de la fonction de distribution par rapport à la fonction d'équilibre, décroît exponentiellement avec la constante de temps τ qui de ce fait porte le nom de *temps de relaxation*. Ainsi, *le système isolé des actions extérieures qui perturbent l'équilibre reprend l'équilibre par interaction avec le thermostat en un temps déterminé par le temps de relaxation* τ.

Il convient de tenir compte que l'inclusion dans l'équation du terme de la forme (69.2) n'a pas été conséquente. En toute rigueur, la méthode de Boltzmann sous-entend qu'on doit étudier en détail l'interaction du gaz parfait avec les particules constituant le thermostat en se fondant sur un modèle concret de la structure des particules. L'expression (69.2) ne peut être vérifiée que si l'analyse exacte conduit à une relation de cette forme. Bien que dans certains cas ceci ait réellement lieu (cf. chapitre 13), souvent il n'en est pas ainsi.

Ainsi donc, *l'équation approchée de Boltzmann qui tient compte de l'interaction avec le thermostat par le terme comprenant le temps de*

relaxation est de la forme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0}\,\mathrm{grad}_r f - F_{\mathrm{ext}}\,\mathrm{grad}_p f - \frac{f-f_0}{\tau}. \qquad (69.6)$$

Une large utilisation de l'équation de cette forme s'explique par sa simplicité relative qui permet de représenter la solution sous une forme approchée, mais bien simple et claire quant au sens physique. Dans ce qui suit nous n'envisagerons que ce cas-là.

§ 70. Equation de Boltzmann dans le cas quantique

Pour une approche quantique bien rigoureuse la méthode de l'équation cinétique de Boltzmann est inapplicable du fait que la notion même de fonction de distribution en tant que fonction des coordonnées et des impulsions des particules isolées est inapplicable elle aussi. La cause de ce fait est très profonde et associée au *principe d'incertitude* de la mécanique quantique, d'après lequel une particule ne peut pas posséder simultanément une valeur exacte de la position (de la coordonnée) et une valeur exacte de l'impulsion. D'après ce principe, si la position de la particule sur l'axe des x est établie avec une précision de l'ordre de Δx, son impulsion ne peut être connue qu'avec une précision Δp_x; de plus, on a la relation

$$\Delta p_q\, \Delta x \geqslant \pi\hbar. \qquad (70.1)$$

Pour les autres axes on a des relations d'incertitude analogues:

$$\Delta p_y\, \Delta y \geqslant \pi\hbar, \quad \Delta p_z\, \Delta z \geqslant \pi\hbar. \qquad (70.1')$$

Dans une certaine mesure, on peut expliquer les relations (70.1) en utilisant la méthode de quantification décrite au chapitre 7. Supposons que la coordonnée x est fixée avec une précision Δx. On peut admettre qu'à cet effet la particule est placée dans un puits de potentiel dont la dimension suivant l'axe des x est Δx. Dans ce cas l'état de la particule est défini par l'onde stationnaire et la valeur de la longueur d'onde, i.e. de l'impulsion, est discrète. Une onde stationnaire représente la somme de deux ondes progressives de même amplitude se déplaçant l'une à la rencontre de l'autre. Ceci signifie qu'à n'importe quel des états possibles, la valeur positive de l'impulsion est aussi probable que sa valeur négative. Pour la dispersion quadratique moyenne de l'impulsion, on a

$$\langle \Delta p_x^2 \rangle = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle,$$

étant donné que

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{2}\, p_x + \frac{1}{2}\,(-p_x) = 0.$$

Le calcul de la moyenne de l'impulsion quadratique est très simple, à savoir:

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{2}\, p_x^2 + \frac{1}{2}\,(-p_x)^2 = p_x^2,$$

i.e. l'écart quadratique moyen est égal au carré de l'impulsion. Puisque d'après (46.1)

$$p_x = k_x \hbar = \frac{m\pi\hbar}{x},$$

pour la quantité $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}\sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle}$ on obtient

$$\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}\ \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle} = \Delta x \frac{m\pi\hbar}{\Delta x} = m\pi\hbar.$$

La valeur minimale de l'incertitude de la coordonnée et de l'impulsion a lieu lorsque $m = 1$; alors, on voit en effet que pour $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ et $\Delta p_x = \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle}$

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \pi\hbar.$$

Ainsi, en mécanique quantique la position et l'impulsion d'une particule ne peuvent pas être connues simultanément avec précision; il n'est donc plus possible de décrire le système à l'aide de la fonction de distribution qui suppose la connaissance aussi bien du rayon vecteur que de l'impulsion de la particule. En conformité avec ce qui vient d'être dit il faut porter l'attention sur le fait que sous ce rapport les fonctions quantiques de la distribution de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein se distinguent des fonctions classiques. Bien qu'elles donnent le nombre moyen de particules à l'état considéré, la définition quantique de l'état ne sous-entend pas la donnée simultanée de l'impulsion et de la coordonnée.

On peut utiliser tout de même la notion classique de la fonction de distribution en tenant compte des effets quantiques si on se borne à l'approximation *quasi classique* dans la mécanique quantique. Dans cette approximation l'état de la particule est décrit par l'impulsion et la coordonnée, mais seulement dans la mesure où ceci est admis par le principe d'incertitude. Ainsi, dans le mouvement unidimensionnel le long de l'axe des x on attribue à la particule une impulsion à Δp_x près, où Δp_x est une quantité sensiblement inférieure à la moyenne du module de l'impulsion des particules du système. D'après le principe d'incertitude la coordonnée ne peut être connue avec une précision plus élevée que

$$\Delta x \sim \frac{\Delta p_x}{\pi\hbar}.$$

Toutefois, si dans le problème considéré une telle précision de la définition de la coordonnée est suffisante, on peut parler également de la coordonnée x. En particulier, cette approche est possible si la particule se trouve dans le champ de forces dont l'énergie potentielle change si lentement en fonction de la coordonnée qu'à une distance de l'ordre de Δx il faut admettre qu'elle est pratiquement constante. D'autre part, on voit se conserver les particularités quantiques spécifiques telles que la discontinuité des valeurs de l'impulsion et de

l'énergie, la nécessité de tenir compte du principe d'indiscernabilité des particules, ainsi que du principe de Pauli pour les particules à spin demi-entier.

Si on recourt au concept de la densité des états introduit au § 48, le système peut être décrit dans cette approximation par la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Puisque dans l'équation de Boltzmann la fonction de distribution a le sens du nombre moyen de particules dans un volume unitaire de l'espace des phases, il convient de préciser ce qu'on entend par fonction de distribution à l'équilibre f_0 dans le terme contenant le temps de relaxation dans les cas où elle ne peut être considérée comme classique.

Extrayons un élément de volume de l'espace des phases $\Delta\gamma = \Delta\tau\,\Delta\Omega$, où $\Delta\tau = \Delta x\,\Delta y\,\Delta z$ et $\Delta\Omega = \Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z$ sont si grands qu'on a les relations d'incertitude (70.1), mais simultanément ils sont si petits que la fonction de distribution quasi classique y est pratiquement constante. Le nombre moyen de particules dans $\Delta\gamma$ est

$$\langle \Delta N \rangle = \sum \langle n_l \rangle,$$

où la somme est prise sur tous les états appartenant au volume choisi. Comme nous l'avons montré au § 48, le nombre d'états dans $\Delta\gamma$ est exprimé par la formule

$$\Delta G = \Delta\gamma/(2\pi\hbar)^3.$$

Si le nombre moyen de particules $\langle n_l \rangle$ dans l'un des états appartenant à ce volume est pratiquement le même, il vient

$$\langle \Delta N \rangle = \langle n_l \rangle\,\Delta G = \langle n_l \rangle \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\,\Delta\gamma.$$

Ainsi, la fonction de distribution à l'équilibre f_0 s'écrit

$$f_0 = \frac{\langle \Delta N \rangle}{\Delta\gamma} = \frac{\langle n_l \rangle}{(2\pi\hbar)^3},$$

ou

$$f_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}+1} \tag{70.2}$$

dans le cas des fermions, et

$$f_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}-1} \tag{70.3}$$

dans le cas où le gaz se compose de bosons. *Dans l'approximation du temps de relaxation la fonction de distribution quasi classique satisfait à l'équation de Boltzmann* (69.6); *toutefois, en évaluant les effets quantiques, il faut utiliser dans le terme qui rend compte des collisions la fonction de distribution à l'équilibre de Fermi-Dirac* (70.2) *ou de Bose-Einstein* (70.3) *suivant le type des particules constituant le gaz.*

Les fonctions de distribution (70.2) *et* (70.3) *concernent les particules à valeur déterminée de la projection du spin. Si le spin des particules n'a pas d'importance pour le problème, il faut multiplier les fonctions de distribution* (70.2) *et* (70.3) *par le nombre des valeurs possibles des projections du spin* (2 *pour les électrons et* 2 *pour les photons*).

CHAPITRE 12

FONCTION DE DISTRIBUTION DANS L'APPROXIMATION DE DIFFUSION (APPROXIMATION DE LORENTZ)

§ 71. Fonction de distribution à petit temps de relaxation

L'équation cinétique de Boltzmann, à condition d'être résolue, fournit une information complète sur le comportement d'un gaz parfait. Puisque l'équation reste encore très compliquée même si elle contient un terme simplifié tenant compte des collisions, il est pratiquement impossible de la résoudre pour le cas général sous une forme analytique. Il existe toutefois un cas particulier assez fréquent pour lequel la solution s'obtient de façon relativement simple. Examinons-le de plus près.

Le temps de relaxation figurant dans l'équation de Boltzmann détermine le temps de retour du système à l'état d'équilibre et caractérise l'intensité d'interaction du gaz parfait avec le thermostat. Plus cette interaction est forte, plus le temps de relaxation est petit et plus le système reprend vite l'équilibre. Si les forces extérieures sont assez faibles, elles ne peuvent pour un petit temps de relaxation perturber sensiblement l'équilibre et la fonction de distribution doit être assez proche de sa valeur d'équilibre. Ces considérations physiques peuvent être écrites sous une forme mathématique.

Récrivons l'équation de Boltzmann sous la forme suivante:

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau \frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f. \qquad (71.1)$$

Lorsque le temps de relaxation est petit, les termes où τ est en facteur sont petits eux aussi et on voit que la fonction de distribution f est proche de sa valeur d'équilibre f_0. Portons dans le deuxième membre la valeur de f tirée de la même équation (71.1) pour obtenir

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial t} - \tau \frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 - \tau \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f_0 + O(\tau^2),$$

où par $O(\tau^2)$ on désigne les termes du deuxième ordre de petitesse, i.e. proportionnels à τ^2, qui peuvent être omis. La fonction de dis-

tribution à l'équilibre ne dépend pas du temps, de façon que

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0.$$

Ainsi, dans cette approximation, la fonction de distribution hors d'équilibre s'exprime simplement à l'aide de la fonction à l'équilibre:

$$f = f_0 - \tau \frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 - \tau \mathbf{F}_{ext} \operatorname{grad}_p f_0. \qquad (71.2)$$

Or, les conditions pour lesquelles on a la solution (71.2) ne sont plus satisfaites si la concentration du gaz parfait variable dans l'espace diffère de la concentration à l'équilibre. En effet, dans un petit domaine donné de l'espace, la distribution à l'équilibre correspondant à la concentration locale s'établit très vite. Par ailleurs, la concentration à l'équilibre s'établit dans tout le volume occupé par le gaz par diffusion, i.e. par brassage graduel. Ce processus est assez lent, et c'est pourquoi la représentation (71.2), où par f_0 on entend la fonction de distribution à l'équilibre pour tout le gaz, ne peut pas donner une bonne approximation. *Le domaine d'utilisation de la formule* (71.2) *s'avère bien plus large si on considère qu'elle est vérifiée localement, i.e. pour des domaines de l'espace relativement petits*; *la fonction de distribution à l'équilibre qui figure dans le deuxième membre n'est pas la même pour des domaines différents, puisqu'elle dépend de la concentration* (*ou, ce qui revient au même, du potentiel chimique*) *qui change d'un point à l'autre.* La loi de la variation de la concentration étant inconnue, la formule (71.2) ne peut être considérée comme solution, en tout cas jusqu'à ce que ne sera trouvée la fonction $n = n(\mathbf{r}, t)$ ou $\mu = \mu(\mathbf{r}, t)$.

Nous admettrons que par suite de l'interaction efficace avec le thermostat la température du gaz parfait est constante dans tout le volume et égale à celle du thermostat. Comme maintenant la concentration n'est pas supposée constante, la fonction de distribution à l'équilibre peut dépendre implicitement (par l'intermédiaire de la concentration) du temps, de façon que

$$\tau \frac{\partial f_0}{\partial t} = \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t}.$$

En étudiant dans ce qui suit l'équation de la diffusion nous établirons que la vitesse de variation de la concentration $\frac{\partial n}{\partial t}$ est une petite quantité proportionnelle à τ, de sorte que le terme $\tau \frac{\partial f_0}{\partial t}$ est du deuxième ordre de petitesse en τ, et tout en étant différent de zéro, il doit quand même être omis. Parfois on se trouve devant les problèmes où la force extérieure $\mathbf{F}_{ext}$ diminue rapidement avec le temps.

Si la vitesse de sa variation est définie par des temps comparables au temps de relaxation τ, il faut tenir compte du terme $\tau \frac{\partial f}{\partial t}$ qu'on ne peut pas dans ce cas remplacer par $\tau \frac{\partial f_0}{\partial t}$. L'exemple d'une telle situation peut être fourni par l'action du rayonnement infrarouge sur le gaz électronique dans le plasma et par certains autres cas.

§ 72. Equation de diffusion

Dans le cas hors d'équilibre on ne peut pas écrire immédiatement une fonction déterminant la dépendance de la concentration des particules avec les coordonnées, mais on peut obtenir une équation qui s'appelle équation de diffusion dont la résolution détermine cette dépendance. Pour déduire l'équation de diffusion il faut se guider par l'équation de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f - \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f - \frac{f - f_0}{\tau}. \qquad (72.1)$$

La concentration des particules étant définie par la relation

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\, d\Omega,$$

où l'intégrale est prise sur tout l'espace des impulsions, essayons d'intégrer (72.1) sur les impulsions.

En changeant l'ordre d'intégration sur les impulsions et l'ordre de dérivation par rapport au temps, on montre sans peine que

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}\, d\Omega = \frac{\partial}{\partial t} \int f\, d\Omega = \frac{\partial n}{\partial t}$$

Examinons maintenant le résultat de l'intégration du terme contenant le temps de relaxation (i.e. décrivant les collisions). Si τ ne dépend pas de l'énergie des particules, on a

$$\int \frac{(f - f_0)}{\tau}\, d\Omega = \frac{1}{\tau} \left(\int f\, d\Omega - \int f_0\, d\Omega \right) = 0.$$

Ici on a pris en compte que les deux intégrales sont égales à la même quantité, et notamment, à la concentration locale des particules dans la région voisine du point r. Il convient de noter que le résultat nul s'obtient également sous des hypothèses bien plus générales sur le terme qui rend compte des collisions. En effet, il suffit que l'interaction soit d'un caractère tel que le nombre total de particules dans le domaine envisagé de l'espace (intégrale sur toutes les impulsions) reste invariable, c'est-à-dire qu'il n'y ait ni annihilation ni création des particules. Ainsi, l'égalité

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} d\Omega = 0$$

peut être considérée comme vérifiée indépendamment des hypothèses plus particulières sur la nature de l'interaction avec le thermostat.

Calculons maintenant l'intégrale

$$\int \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f \, d\Omega$$

qui peut s'écrire sous une forme plus détaillée:

$$\int \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f \, d\Omega = F_{\text{ext } x} \int \frac{\partial f}{\partial p_x} dp_x \, dp_y \, dp_z + \\ + F_{\text{ext } y} \int \frac{\partial f}{\partial p_y} dp_x \, dp_y \, dp_z + F_{\text{ext } z} \int \frac{\partial f}{\partial p_z} dp_x \, dp_y \, dp_z,$$

de façon que les projections de la force $F_{\text{ext } x}$, $F_{\text{ext } y}$, $F_{\text{ext } z}$ ne dépendent pas par hypothèse de la vitesse et donc peuvent être sorties de sous le signe d'intégration. Le calcul de chacune des trois intégrales s'effectue de façon analogue et il suffit donc d'examiner l'une d'entre elles. On a, par exemple,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \; (f_{p_x=\infty} - f_{p=-\infty}).$$

Le nombre de particules avec une valeur infiniment grande de la projection de l'impulsion étant nul, il vient

$$f_{p_x=\infty} - f_{p_x=-\infty} = 0$$

et donc

$$\int \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f \, d\Omega = 0.$$

L'intégrale non calculée

$$\int -(\mathbf{p}/m_0) \operatorname{grad}_r f \, d\Omega$$

est transformée, en changeant l'ordre de dérivation par rapport aux coordonnées et l'ordre d'intégration sur les impulsions, à la forme suivante:

$$\int -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f \, d\Omega = -\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{p_x}{m_0} f \, d\Omega - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{p_y}{m_0} f \, d\Omega - \\ - \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{p_z}{m_0} f \, d\Omega. \quad (72.2)$$

Chacune des intégrales ci-dessus se rapporte à un domaine déterminé de l'espace, où la concentration est presque constante, de façon que pour la fonction de distribution on peut utiliser la formule (71.2).

En choisissant d'abord la première d'entre elles, on peut écrire

$$\int \frac{p_x}{m_0} f \, d\Omega = \int \frac{p_x}{m_0} f_0 \, d\Omega - \int \frac{p_x}{m_0} \frac{\tau \mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 \, d\Omega - \\ - \int \frac{p_x}{m_0} \tau \mathbf{F}_{ext} \operatorname{grad}_p f_0 \, d\Omega. \quad (72.3)$$

Considérons maintenant successivement les intégrales figurant dans le deuxième membre de la dernière égalité. On a

$$\int (p_x/m_0) f_0 \, d\Omega = 0,$$

cette intégrale ayant le sens de la moyenne de la composante x de la vitesse à l'état d'équilibre décrit par la fonction de distribution f_0. Formellement l'égalité à zéro découle de ce que la fonction intégrée est impaire en p_x.

Procédons à la transformation de la deuxième intégrale qui peut être mise sous la forme

$$\int \frac{p_x}{m_0} \frac{\tau \mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 \, d\Omega = \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} \, d\Omega + \\ + \int \frac{p_x p_y \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial y} \, d\Omega + \int \frac{p_x p_z \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial z} \, d\Omega. \quad (72.4)$$

Des trois intégrales du deuxième membre les deux dernières sont nulles, du fait que la fonction intégrée est impaire, par exemple en p_x. Il nous reste l'intégrale suivante:

$$\int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} \, d\Omega.$$

Puisque $p_x^2/m_0^2 = v_x^2$ et la dépendance avec la coordonnée est exprimée en fonction de la concentration n dont la fonction est f_0, on peut écrire

$$\int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} \, d\Omega = \int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \, d\Omega \frac{\partial n}{\partial x} = D_x \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (72.5)$$

où

$$D_x = \int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \, d\Omega = \frac{\partial}{\partial n} \int v_x^2 \tau f_0 \, d\Omega.$$

La quantité D_x porte le nom de *coefficient de diffusion*.

Examinons, enfin, la dernière intégrale de (72.3):

$$\int \frac{p_x}{m_0} \tau \mathbf{F}_{ext} \operatorname{grad}_p f_0 \, d\Omega = \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{ext\,x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \, d\Omega + \\ + \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{ext\,y} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} \, d\Omega + \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{ext\,z} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} \, d\Omega.$$

Là encore vu que la fonction intégrée est impaire les deux dernières intégrales sont nulles. Comme la force ne dépend pas de l'impulsion,

il vient

$$\int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{ext\,x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = F_{ext\,x} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega.$$

Appelons *coefficient de dérive* la quantité

$$\eta'_x = -\frac{1}{n} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega, \tag{72.6}$$

alors

$$\int \frac{p_x \tau}{m_0} F_{ext\,x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = -\eta'_x F_{ext\,x} n.$$

En rassemblant les résultats obtenus, on peut écrire pour (72.3)

$$\int \frac{p_x}{m_0} f d\Omega = -D_x \frac{\partial n}{\partial x} + \eta'_x F_{ext\,x} n. \tag{72.7}$$

Pour les deux autres intégrales figurant dans (72.2) des calculs parfaitement identiques conduisent à des expressions analogues, à savoir:

$$\begin{aligned} \int \frac{p_y}{m_0} f d\Omega &= -D_y \frac{\partial n}{\partial y} + \eta'_y F_{ext\,y} n, \\ \int \frac{p_z}{m_0} f d\Omega &= -D_z \frac{\partial n}{\partial z} + \eta'_z F_{ext\,z} n, \end{aligned} \tag{72.7'}$$

où on a introduit la notation

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_y^2 \tau}{m_0^2} f_0 d\Omega, \quad D_z = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_z^2 \tau}{m_0^2} f_0 d\Omega, \\ \eta'_y &= -\frac{1}{n} \int \frac{p_y \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} d\Omega, \quad \eta'_z = -\frac{1}{n} \int \frac{p_z \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} d\Omega. \end{aligned} \tag{72.8}$$

Comme f_0 et τ ne dépendent que du module de l'impulsion, on établit sans peine que

$$D_x = D_y = D_z \quad \text{et} \quad \eta'_x = \eta'_y = \eta'_z,$$

du fait qu'en changeant les variables d'intégration ces intégrales se transforment l'une dans l'autre. Dans ce qui suit le coefficient de diffusion sera noté D et le coefficient de dérive η'.

Ainsi, l'équation de diffusion peut s'écrire

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = &-\frac{\partial}{\partial x}\left[-D\frac{\partial n}{\partial x} + \eta' n F_{ext\,x}\right] - \\ &-\frac{\partial}{\partial y}\left[-D\frac{\partial n}{\partial y} + \eta' n F_{ext\,y}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[-D\frac{\partial n}{\partial z} + \eta' n F_{ext\,z}\right] \end{aligned} \tag{72.9}$$

ou en utilisant les notations condensées de l'analyse vectorielle

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}\left[-D \operatorname{grad} n + \eta' n \mathbf{F}_{ext}\right]. \tag{72.10}$$

Dans le cas du gaz de particules chargées (électrons) sur lesquelles agit un champ électrique extérieur E avec la force

$$\mathbf{F}_{ext} = e\mathbf{E}$$

(e est la charge de la particule), au lieu du coefficient de dérive η' on utilise la notion de *coefficient de mobilité*. La mobilité η vaut

$$\eta = \eta' e.$$

Pour les électrons la forme d'écriture usuelle de l'équation de diffusion est

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}[-D \operatorname{grad} n + \eta n \mathbf{E}]. \tag{72.11}$$

Considérons les coefficients D et η figurant dans l'équation de diffusion. Si le gaz est non dégénéré, i.e. s'il obéit à la statistique de Maxwell, le coefficient de diffusion

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, d\Omega =$$

$$= \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, d\Omega = \frac{\langle p_x^2 \tau \rangle}{m_0^2} = \langle v_x^2 \tau \rangle$$

ne dépend pas de la concentration. Comme nous l'avons établi plus haut,

$$\langle v_x^2 \tau \rangle = \langle v_y^2 \tau \rangle = \langle v_z^2 \tau \rangle,$$

donc, en retenant que

$$\langle v^2 \tau \rangle = \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\, \tau \rangle = \langle v_x^2 \tau \rangle + \langle v_y^2 \tau \rangle + \langle v_z^2 \tau \rangle,$$

l'expression du coefficient de diffusion peut s'écrire sous la forme

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle.$$

Dans un gaz électronique non dégénéré la mobilité ne dépend pas non plus de la concentration :

$$\eta = -\frac{e}{n} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, d\Omega =$$

$$= -e \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, d\Omega. \tag{72.12}$$

Après la dérivation de l'exponentielle figurant sous le signe somme on obtient l'expression suivante :

$$\eta = \frac{e}{kT} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \, d\Omega.$$

En la comparant à (72.12) on voit que

$$\eta = \frac{e}{kT} D. \tag{72.13}$$

La relation (72.13) *associant le coefficient de diffusion à la mobilité des particules régies par la statistique classique porte le nom d'équation d'Einstein.*

Pour les particules qui obéissent à la statistique quantique les équations écrites ci-dessus ne sont pas valables et la notion même des coefficients de diffusion et de mobilité perd son sens. Explicitons cette affirmation sur l'exemple d'un gaz de fermions fortement dégénéré.

Dans le cas d'une forte dégénérescence, d'après le § 64, la fonction de distribution est de la forme (cf. fig. 10.1)

$$f_0 = \begin{cases} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} & \text{pour } \varepsilon < \eta, \\ 0 & \text{pour } \varepsilon > \eta, \end{cases} \tag{72.14}$$

où le niveau de Fermi μ est défini par l'équation (64.4)

$$\mu = n^{2/3} (5\pi^2\hbar^3)^{2/3}/(2m_0). \tag{72.15}$$

Ainsi, pour le coefficient de diffusion on peut écrire

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} f_0 \, d\Omega = \frac{\partial}{\partial n} \int v_x^2 \tau f_0 \, d\Omega.$$

Si on utilise la condition $\langle v_x^2 \tau \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle$, il vient

$$D = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial n} \int v^2 \tau f_0 4\pi p^2 \, dp,$$

où l'on a tenu compte que pour la fonction intégrée qui dépend du module de l'impulsion $d\Omega = 4\pi p^2 \, dp$.

Il est raisonnable de passer à l'intégrale sur les énergies. Etant donné que

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{m_0 v^2}{2},$$

compte tenu de la forme spécifique de la fonction de distribution (72.14) on obtient pour le coefficient de diffusion l'expression suivante :

$$D = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial n} \int_0^{\mu} \frac{2\varepsilon}{m_0} \tau \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \sqrt{2} \, m_0^{3/2} \varepsilon^{1/2} \, d\varepsilon. \tag{72.16}$$

Comme nous le montrons au chapitre 13, le temps de relaxation est en général une fonction puissance de l'énergie de l'électron

$$\tau = a\varepsilon^r, \tag{72.17}$$

où a et r sont des constantes. En portant (72.17) dans (72.16) le calcul de l'intégrale est rendu bien simple:

$$D = \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{2\sqrt{2}\sqrt{m_0}}{3\pi^2\hbar^3} a \frac{\mu^{r+5/2}}{r+5/2}\right). \qquad (72.18)$$

Puisque le niveau de Fermi dépend de la concentration, il vient

$$D = \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{2\sqrt{2}\sqrt{m_0}}{3\pi^2\hbar^3} a \frac{\mu^{r+5/2}}{r+5/2}\right)\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{m_0}}{3\pi^2\hbar^3} a\mu^{r+3/2}\frac{\partial \mu}{\partial n}.$$

En y portant μ de (72.15) on trouve que la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration est donnée par la formule

$$D = Cn^{2(r+1)/3},$$

où C est une constante qui vaut

$$C = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{m_0}}{3\pi^2\hbar^3} a \frac{2}{3}\frac{(5\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2m_0} = \frac{2\sqrt{2}5^{2/3}}{9}\frac{a}{\pi^{2/3}\sqrt{m_0}\hbar}.$$

Au lieu de parler du coefficient de diffusion dépendant de la concentration, il est préférable de ne pas introduire cette notion, en considérant simplement l'équation de transfert non linéaire, de même qu'en électrotechnique lorsque la résistance du circuit dépend du courant, il vaut mieux parler non pas de la résistance mais de la caractéristique tension-courant non linéaire.

D'une façon analogue, dans le cas d'une forte dégénérescence on trouve pour la mobilité après l'intégration par parties (en tenant compte que pour $p_x = \infty$, $p_x = -\infty$ la fonction de distribution s'annule)

$$\eta = -\frac{e}{n}\int \frac{p_x\tau}{m_0}\frac{\partial f_0}{\partial p_x}\,d\Omega = \frac{e}{n}\int f_0 \frac{\partial}{\partial p_x}\left(\frac{p_x\tau}{m_0}\right)d\Omega =$$

$$= \frac{e}{n}\int f_0\left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon}\frac{p_x^2}{m_0^2}\right)d\Omega = \frac{e}{n}\int f_0\left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{2\varepsilon}{3m_0}\frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon}\right)d\Omega.$$

Si on utilise l'approximation (72.14) et passe à l'intégrale sur l'énergie, il vient

$$\eta = \frac{e}{n}\int_0^{\mu}\left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{2}{3}\varepsilon\frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon}\frac{1}{m_0}\right)\frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon$$

et après y avoir porté (72.17)- on obtient

$$\eta = \frac{e}{n}\frac{1}{m_0}\left(1 + \frac{2}{3}r\right)\frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} a \frac{\mu^{r+3/2}}{r+3/2} =$$

$$= \frac{e}{n}\frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}\sqrt{m_0}}{\pi^2\hbar^3} a\mu^{r+3/2}.$$

La comparaison de cette expression avec celle du coefficient de diffusion montre que la relation d'Einstein n'est pas vérifiée et qu'on a l'égalité

$$\eta = \frac{3}{2}\frac{eD}{\mu},$$

i.e. le quotient du coefficient de diffusion par la mobilité dépend de la concentration (par l'intermédiaire de μ). Puisqu'il s'avère que la mobilité dépend de la concentration, il vaut mieux évidemment de ne pas introduire une telle caractéristique pour un gaz fortement dégénéré.

L'équation de diffusion (72.11) à température constante détermine la concentration des particules en divers points de l'espace; toutefois, pour obtenir une solution unique il faut compléter cette équation par les conditions aux limites et initiales, i.e. indiquer les valeurs de la concentration à la frontière du domaine dans lequel elle est déterminée, ainsi que ses valeurs à l'instant initial.

§ 73. Fonction de distribution dans l'approximation de diffusion

Supposons qu'en résolvant l'équation de diffusion nous avons réussi à établir la concentration en fonction des coordonnées; on peut alors obtenir l'expression définitive de la fonction de distribution hors d'équilibre. Examinons de plus près le cas classique lorsque f_0 est la fonction de distribution maxwellienne:

$$f_0 = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)}. \tag{73.1}$$

D'après (71.2) on a

$$f = f_0 - \tau \frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 - \tau \mathbf{F}_{ext} \operatorname{grad}_p f_0. \tag{73.2}$$

Puisque

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0kT)} \left(-\frac{p_x}{m_0 kT}\right) = -\frac{p_x f_0}{m_0 kT},$$

il vient

$$\operatorname{grad}_p f_0 = -\frac{\mathbf{p} f_0}{m_0 kT}$$

et donc

$$\tau \mathbf{F}_{ext} \operatorname{grad}_p f_0 = -\tau \frac{\mathbf{p}\mathbf{F}_{ext}}{m_0 kT} f_0. \tag{73.3}$$

Ensuite,

$$\operatorname{grad}_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial n} \operatorname{grad}_r n.$$

(73.1) permettant de tirer

$$\frac{\partial f_0}{\partial n} = \frac{f_0}{n}, \tag{73.4}$$

il vient

$$\tau \frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 = \frac{f_0}{n} \frac{\tau}{m_0} (\mathbf{p} \operatorname{grad}_r n). \tag{73.5}$$

Ainsi, *la fonction de distribution hors d'équilibre classique vérifie dans l'approximation de diffusion l'expression suivante*:

$$f = f_0 - \frac{\tau f_0'}{n m_0} \mathbf{p} \operatorname{grad}_r n + \frac{\tau \mathbf{p} \mathbf{F}_{ext}}{m_0 kT} f_0, \tag{73.6}$$

où f_0 est la fonction de distribution de Maxwell.

Utilisons la formule (73.6) pour calculer la densité du flux des particules. En vertu de la formule (21.9), la densité du flux est déterminée par l'égalité

$$\mathbf{j} = \int n w_p \frac{\mathbf{p}}{m_0} d\Omega.$$

Etant donné que par définition de la fonction de distribution

$$f = n w_p,$$

il vient

$$\mathbf{j} = \int (\mathbf{p}/m_0) f \, d\Omega. \tag{73.7}$$

Dans le cas de l'équilibre la densité du flux s'annulait du fait que l'expression sous le signe d'intégration était une fonction impaire des composantes de l'impulsion (f_0 est une fonction paire de p_x, p_y, p_z). Dans le cas hors d'équilibre il n'en est déjà plus ainsi et la densité du flux est différente de zéro.

Si dans (73.7) on porte l'expression de la fonction de distribution d'après (73.6) on obtient

$$\mathbf{j} = \int \frac{\mathbf{p}}{m_0} f_0 \, d\Omega - \int \frac{\mathbf{p}}{m_0} \frac{\tau f_0'}{n m_0} (\mathbf{p} \operatorname{grad} \mathbf{n}) \, d\Omega - \int \frac{\tau \mathbf{p}}{m_0 kT} f_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{m_0} \mathbf{F}_{ext} \right) d\Omega.$$

La première intégrale est nulle car la fonction intégrée est impaire. Dans deux intégrales restantes il convient d'écrire le produit des vecteurs sous la forme du produit de leurs projections sur les axes de coordonnées, de rejeter les termes de la fonction intégrée impaires par rapport aux composantes de l'impulsion et de faire sortir de sous le signe somme les fonctions des coordonnées. Ces transformations sont analogues à celles qui ont été examinées en détail lors de la

déduction de l'équation de diffusion. Après ces opérations on obtient pour le flux

$$\mathbf{j} = -\int \frac{p^2\tau}{3nm_0^2} f_0 \, d\Omega \operatorname{grad} n + \int \frac{p^2\tau f_0}{3nm_0 kT} d\Omega \mathbf{F}_{ext} n.$$

En utilisant la définition du coefficient de diffusion et de la mobilité, on peut écrire

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} n + \eta \mathbf{F}_{ext} n. \tag{73.8}$$

(73.8) montre que dans l'approximation de diffusion le flux des particules est déterminé par deux phénomènes cinétiques (la température est constante) : la diffusion à laquelle correspond le flux

$$\mathbf{j}_D = -D \operatorname{grad} n,$$

qui dépend du gradient de concentration et la dérive avec le flux

$$\mathbf{j}_\eta = \eta \mathbf{F}_{ext} n,$$

proportionnel à la force appliquée.

La comparaison de l'équation de diffusion avec l'équation de continuité (67.6) montre que l'équation de diffusion admet l'interprétation physique suivante : *la variation du nombre de particules en une unité de volume par unité de temps est égale à l'excès du flux entrant par rapport au flux sortant*, le flux étant constitué par deux composantes, celle de dérive et celle de diffusion.

Si au gaz de particules chargées on applique un champ électrique **E**, il apparaît un flux de dérive

$$\mathbf{j}_\eta = \eta' ne\mathbf{E}.$$

ou, si on utilise la définition de la mobilité,

$$\mathbf{j}_\eta = \eta n \mathbf{E}.$$

Pour la densité du courant associé au mouvement des particules chargées, on peut écrire

$$\mathbf{i} = e\mathbf{j} = -eD \operatorname{grad} n + e\eta n \mathbf{E}. \tag{73.9}$$

La densité du courant de diffusion

$$\mathbf{i}_D = -eD \operatorname{grad} n$$

et la densité du courant de dérive

$$\mathbf{i}_\eta = e\eta n \mathbf{E}.$$

Lorsque le milieu est homogène et la concentration est constante, le courant de diffusion est nul. La densité de courant n'est déterminée que par la dérive et est proportionnelle à l'intensité du champ électrique :

$$\mathbf{i} = e\eta n \mathbf{E}.$$

Cette dernière écriture n'est rien d'autre que la *loi d'Ohm* sous une forme différentielle qui s'écrit généralement

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E},$$

où σ est la *conductivité*. On voit que la conductivité se calcule à l'aide de la mobilité par la relation

$$\sigma = en\eta. \tag{73.10}$$

§ 74. Equations principales de l'approximation de diffusion

L'une des tâches principales dans l'étude des états hors d'équilibre est le calcul de l'intensité du courant qui apparaît dans le système. A cet effet il faut connaître la fonction de distribution. Cependant, dans l'approximation de diffusion la fonction de distribution classique de l'état hors d'équilibre est déterminée par la relation générale (73.6) qui permet d'exprimer la densité de courant en fonction de la concentration des particules chargées et de l'intensité du champ électrique. On suppose dans ces conditions que le coefficient de diffusion et la mobilité sont connus. Ils peuvent s'établir expérimentalement ou se calculer théoriquement; pour le calcul théorique, comme le montrent les formules (72.12), (72.13), il suffit de connaître la fonction de distribution à l'équilibre local f_0.

Ainsi, dans l'approximation de diffusion il n'est pas nécessaire pour le calcul des courants de s'adresser chaque fois à la fonction de distribution, il faut seulement connaître le coefficient de diffusion et la mobilité, ainsi que la concentration en fonction des coordonnées et du temps. Cette dernière se calcule en résolvant l'équation de diffusion (72.11), ce qui fait que celle-ci est l'équation principale de l'approximation de diffusion. Il faut toutefois tenir compte de ce qu'elle présente la particularité importante de contenir l'intensité du champ électrique **E**. Le champ électrique est déterminé d'une part par les sources extérieures, mais d'autre part, il dépend de la distribution des particules chargées qui apportent leur contribution au champ électrique. Comme nous l'avons établi au § 28, le calcul de **E** peut se faire par la méthode du champ self-consistant, qui donne l'équation suivante (cf. (28.2), (28.4)):

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(n - n_1) \tag{74.1}$$

ou

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0}(n - n_1).$$

Ici n est la concentration des particules chargées négativement (électrons) et n_1 la concentration des particules chargées positivement. On admet que la concentration des particules chargées positive-

ment est connue. S'il n'en est pas ainsi pour déterminer n_1 il faut encore faire appel à une équation de diffusion écrite pour la concentration des particules positives.

Ainsi, *dans l'approximation de diffusion la résolution de la plupart des problèmes se ramène à résoudre le système d'équations principales pour cette méthode et, notamment, des équations de diffusion avec l'équation du champ self-consistant* (74.1). Du point de vue mathématique, ce système non linéaire est assez compliqué (dans l'équation de diffusion figure un terme contenant le produit de deux inconnues: l'intensité du champ électrique **E** et la concentration des particules n).

Problèmes du chapitre 12

1. Montrer que dans l'approximation de diffusion l'énergie moyenne d'une particule est la même qu'à l'état d'équilibre.

Solution. L'énergie moyenne se calcule d'après la formule

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{n} \int \frac{p^2}{2m_0} f \, d\Omega,$$

où pour f il faut utiliser l'expression (71.2). Comme les deux derniers termes de (71.2) sont des fonctions impaires de p_x, p_y, p_z, et l'énergie est leur fonction paire, leur contribution sera nulle. Ainsi,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{n} \int \frac{p^2}{2m_0} f_0 \, d\Omega,$$

ce qu'il fallait démontrer.

2. Ecrire l'équation de diffusion et l'équation du champ self-consistant pour le cas où toutes les quantités ne dépendent que d'une seule coordonnée x (problème unidimensionnel).

Solution. L'équation du champ self-consistant est de la forme

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (n - n_1).$$

Pour l'équation de diffusion, on obtient

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} (-D \operatorname{grad} n - \eta \mathbf{E} n) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \eta E n.$$

CHAPITRE 13

COLLISIONS

§ 75. Prise en compte de l'interaction par collisions

Dans les chapitres précédents on a utilisé dans l'équation de Boltzmann pour le terme qui rend compte de l'interaction des particules envisagées avec d'autres particules en équilibre, la forme contenant le temps de relaxation non justifiée de façon rigoureuse.

L'objectif du présent chapitre est de donner une étude plus conséquente de cette interaction et, en particulier, d'élucider les conditions qui autorisent l'utilisation de la notion du temps de relaxation, et de calculer sa valeur. Pour fixer les idées, envisageons les électrons en interaction avec d'autres particules (molécules neutres, ions chargés, etc.) constituant le thermostat.

Puisque nous considérons la théorie des états hors d'équilibre pour les systèmes représentant des milieux assez raréfiés, l'interaction avec le thermostat doit être interprétée comme collisions consécutives des électrons avec d'autres particules. Il est très peu probable que dans un milieu très raréfié un électron percute simultanément plusieurs autres particules. La grande majorité des collisions ont un caractère pair, i.e. un électron n'entre en interaction qu'avec une seule particule près de laquelle il se trouve à un instant donné, toutes les autres particules se trouvant à cet instant si loin que leur influence peut être négligée. Dans les milieux condensés cette hypothèse est compromise.

La collision d'un électron avec une autre particule change la valeur et la direction de sa vitesse. La description de ce phénomène est un problème de mécanique que nous examinerons dans ce paragraphe plus en détail. Pour abréger appelons molécule la particule percutée par l'électron et attribuons l'indice 2 à toutes les grandeurs qui se rapportent à cette particule, à la différence de celles qui caractérisent l'électron et auxquelles nous attribuons l'indice 1.

Considérons d'abord certaines propriétés générales du processus de collision. Les équations classiques du mouvement des deux particules en interaction peuvent s'écrire

$$m_1\ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{F}_{21}, \quad m_2\ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{F}_{12}. \tag{75.1}$$

Ces équations traduisant la deuxième loi de Newton ne rendent pas compte des forces extérieures qui sont très faibles devant la force d'interaction $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$ due à la collision. Lors de l'interaction le système électron-molécule peut être considéré comme fermé. Rappelons que les forces extérieures qui jouent un rôle important dans les intervalles entre les collisions sont prises en compte dans l'équation de Boltzmann par un terme spécial.

L'étude de la collision devient bien plus simple, si on introduit de nouvelles variables et, notamment le rayon vecteur du centre de masse du système de deux particules

$$\mathbf{r}_s = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2) \tag{75.2}$$

et le rayon vecteur du mouvement relatif

$$\mathbf{r}_r = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \tag{75.3}$$

En effet, la mécanique nous enseigne que le centre de masse d'un système fermé se déplace à vitesse constante de façon que le processus de collision n'intervient pas dans ce mouvement. D'autre part, si on multiplie la première équation de (75.1) par m_2 et la deuxième par m_1 et retranche la deuxième de la première, on obtient

$$m_1 m_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = m_1 \mathbf{F}_{21} - m_2 \mathbf{F}_{12} = (m_1 + m_2) \mathbf{F}_{21}.$$

En divisant les deux membres de cette égalité par $m_1 + m_2$ et en utilisant (75.3), on trouve

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \ddot{\mathbf{r}}_r = \mathbf{F}_{21}. \tag{75.4}$$

Si on admet que la force $\mathbf{F}_{21}$ avec laquelle la deuxième particule agit sur la première, est centrale, i.e. dépend du rayon vecteur $\mathbf{r}_r$ qui réunit la deuxième particule à la première, il s'avère que le mouvement relatif se produit comme si la particule de certaine masse efficace

$$m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \tag{75.5}$$

se déplace par rapport à un centre fixe qui agit sur elle avec la force $\mathbf{F}_{21}$. Le problème se réduit au problème de la diffusion sur un centre fixe, i.e. devient bien plus simple.

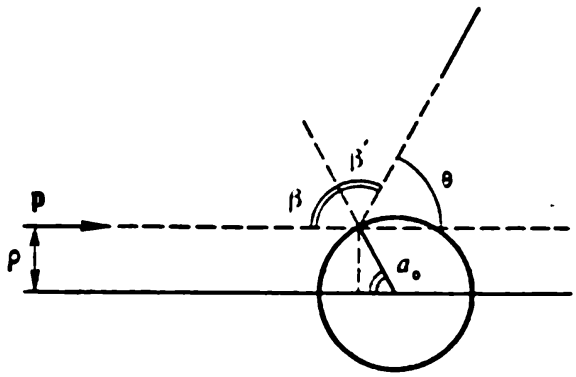


Fig. 13.1

Lorsqu'on connaît les $\mathbf{r}_r$ et $\mathbf{r}_s$ les rayons vecteurs initiaux $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ sont donnés par les formules

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_s + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}_r &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{m_1 + m_2} = \mathbf{r}_1, \\ \mathbf{r}_s - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}_r &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{m_1 + m_2} = \mathbf{r}_2. \end{aligned} \tag{75.6}$$

Considérons maintenant la diffusion d'une particule sur un centre fixe. Sur la figure 13.1 la particule de masse efficace et d'impulsion p est rejetée par la collision sous un angle θ par rapport à la direction du mouvement initial. Bornons-nous seulement aux collisions élastiques, lorsque l'énergie cinétique totale des particules en interaction avant et après la collision est la même. Puisque le centre de diffusion est fixe, la loi de la conservation de l'énergie entraîne que la valeur de l'impulsion de la particule efficace après la collision est égale à sa valeur avant la collision, il n'y a que la direction du mouvement qui change. L'angle de déviation θ dépend de la valeur de l'impulsion, ainsi que du paramètre ρ qui porte le nom de *paramètre*

de choc et qui est égal à la distance entre la direction initiale du mouvement et la droite parallèle à cette direction et passant par le centre de diffusion (fig. 13.1).

Illustrons la relation entre l'angle de diffusion θ et le paramètre de choc sur un exemple simple de l'interaction d'une particule ponctuelle avec une sphère élastique de rayon a_0. La figure 13.1 montre que l'angle d'incidence β de la particule égal à l'angle de réflexion β' est lié au paramètre de choc par la relation $a_0 \sin \beta = \rho$. Puisque la même figure entraîne que $\theta + 2\beta = \pi$, il vient

$$\rho = a_0 \sin \beta = a_0 \sin \left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) = a_0 \cos \frac{\theta}{2}. \qquad (75.7)$$

Ainsi, la valeur de l'angle de déviation dépend du paramètre de choc ρ. Naturellement, pour une autre loi de l'interaction cette relation $\rho = \rho(\theta)$ sera différente.

Si le paramètre de choc varie de $d\rho$, l'angle de diffusion variera de $d\theta$ et on obtient facilement par dérivation

$$d\rho = \frac{d\rho(\theta)}{d\theta} d\theta.$$

Ainsi, dans le cas de la diffusion par une sphère, on obtient

$$d\rho = -\frac{a_0}{2} \sin \frac{\theta}{2} d\theta. \qquad (75.8)$$

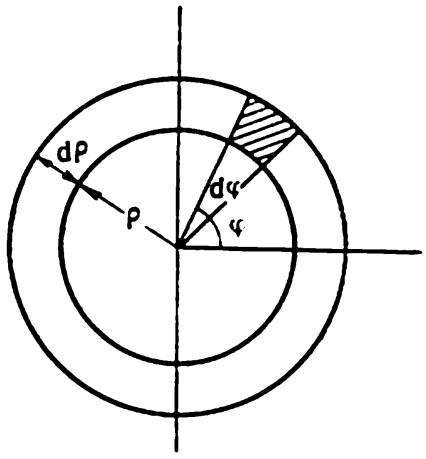


Fig. 13.2

Dans un gaz une molécule donnée peut diffuser n'importe quel électron qui entre en collision avec cette molécule. Extrayons en pensée seulement ceux des électrons dont les valeurs et les directions de l'impulsion sont les mêmes (plus précisément, l'impulsion appartient à un intervalle des valeurs infiniment petit auquel correspond le volume $d\Omega_1$ dans l'espace des impulsions). Ces électrons passent à des distances différentes de la molécule, et c'est pourquoi pour les particules efficaces les paramètres de choc peuvent être quelconques. Une partie des électrons passera sans s'écarter pratiquement de la direction initiale, alors qu'une autre partie sera déviée d'un angle déterminé. Pour ce qui suit il importe de trouver la part des électrons déviés dans une direction déterminée.

La figure 13.2 admet que le plan du dessin est perpendiculaire à la direction du mouvement. L'axe des z passe par le centre de diffusion dans le sens du mouvement. Toutes les particules efficaces qui ont passé par l'anneau représenté sur la figure ont un paramètre de choc qui est supérieur à ρ, mais inférieur à $\rho + d\rho$ et donc, après la collision la direction de leur mouvement se trouve dans l'intervalle

des angles de θ à $\theta + d\theta$ par rapport à l'axe des z. Bornons-nous seulement aux particules qui passent par l'aire hachurée sur le dessin et qui correspond aux angles compris entre φ et $\varphi + d\varphi$. Au cours de la collision l'électron se déplace dans un seul plan, i.e. l'angle φ ne change pas. Ainsi, les particules qui ont passé par l'aire hachurée sur la figure 13.2 et qui est égale à

$$ds_0 = \rho \, d\rho \, d\varphi, \tag{75.9}$$

sont déviées dans l'angle solide $d\omega$ caractérisé par les angles θ à $\theta + d\theta$ par rapport à l'axe des z parallèle à la direction du mouvement de la particule incidente, et φ à $\varphi + d\varphi$ dans le plan xy. La valeur de cet angle solide est égale à

$$d\omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi.$$

L'aire ds_0 *s'appelle section efficace différentielle de diffusion dans l'angle solide* $d\omega$.

Si (75.7) et (75.8) sont portés dans (75.9) on obtient pour la diffusion sur une sphère élastique

$$ds_0 = -a_0^2 \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\frac{1}{2}\,d\theta\,d\varphi = -\frac{a_0^2}{4}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \tag{75.10}$$

Supposons que les particules d'impulsion déterminée se déplacent suivant l'axe des z et leur flux est égal à j; alors, le nombre dN de particules déviées dans l'angle solide $d\omega$ en un temps dt coïncide avec le nombre de particules qui ont traversé en un même temps l'aire ds_0 et donc

$$dN_1 = j \, ds_0 \, dt. \tag{75.11}$$

Le nombre de particules N qui ont subi la déviation d'un angle arbitraire s'obtient par intégration de (75.11) sur tous les angles possibles (sur φ, de 0 à 2π, et sur θ, de π dans le cas du choc frontal à 0 lorsque la particule passe outre):

$$N = \int dN = \int j \, ds_0 \, dt = j \, dt \int ds_0.$$

La grandeur

$$s_0' = \int ds_0 \tag{75.12}$$

s'appelle *section efficace totale de diffusion*. Dans le cas de la diffusion sur une sphère (75.10) et (75.12) entraînent que

$$s_0' = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_\pi^0 d\theta \left(-\frac{a_0^2}{4}\right) \sin\theta = \pi a_0^2. \tag{75.13}$$

Ce résultat a un sens géométrique évident, du fait que s_0' coïncide avec l'aire de la particule diffusante vue de côté de la particule per-

cutante. Comme on le verra par la suite, il est plus commode de prendre pour section efficace totale de la diffusion la grandeur définie de la façon suivante:

$$s_0 = \int (1 - \cos\theta)\, ds_0. \qquad (75.14)$$

Pour le cas simple de diffusion sur une sphère élastique la section s_0 est égale à la section s_0' du fait que

$$\int \cos\theta\, ds_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi}^{0} \left(-\frac{a_0^2}{4}\right) \sin\theta \cos\theta\, d\theta = 0.$$

Le mouvement mutuel de l'électron et de la molécule possède une propriété importante qui peut être explicitée par la figure 13.3. Celle-ci visualise la trajectoire du mouvement relatif. La valeur de la vitesse (de l'impulsion) est la même au début et à la fin du mouvement. Considérons la trajectoire représentée sur la figure 13.3 par le pointillé. Elle correspond au mouvement de la particule obtenu à partir du mouvement précédent par la rotation de 180° autour de l'axe désigné par un trait interrompu mixte. L'axe est mené par le centre de diffusion de façon qu'il repose dans le plan de la trajectoire et que les extrémités de cette dernière sont inclinées de la même façon par rapport à l'axe. Avec un caractère central des forces d'interaction il découle des considérations de symétrie que la trajectoire en pointillé correspond également au mouvement possible. On voit également que la vitesse initiale du deuxième mouvement coïncide en direction et en module avec la vitesse finale du premier, et au contraire, sa vitesse finale coïncide avec la vitesse initiale du premier. Les mêmes considérations de symétrie rendent également clair que la section de diffusion différentielle est la même pour le premier et le deuxième mouvement.

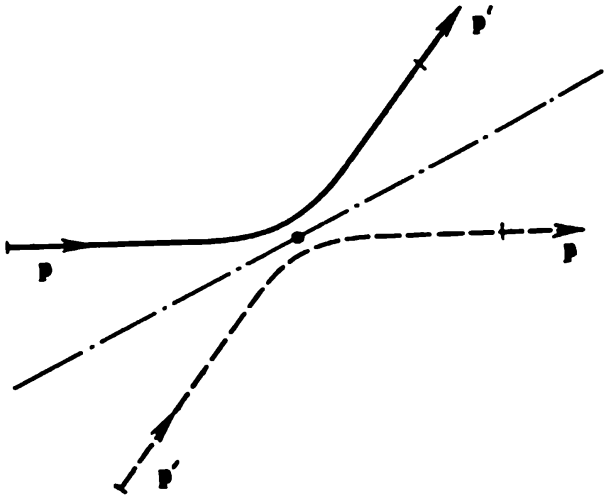


Fig. 13.3

Plaçons-nous maintenant au cas du mouvement absolu. Après la dérivation par rapport au temps on tire de (75.6)

$$\mathbf{v}_s + \frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_1; \quad \mathbf{v}_s - \frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_2, \qquad (75.15)$$

où $\mathbf{v}_s$ est la vitesse du mouvement du centre de masse, qui est invariable en valeur et en direction, $\mathbf{v}_r$ la vitesse du mouvement relatif examinée ci-dessus, $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$ sont les vitesses du mouvement absolu. Si la valeur initiale $\mathbf{v}_r$ dans le premier mouvement est égale à la valeur finale de cette vitesse dans le deuxième mouvement, on tire de (75.15) que pour la même vitesse du mouvement du centre de masse les vitesses initiales $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_2$ du premier sont égales aux vitesses finales $\mathbf{v}_1'$ et $\mathbf{v}_2'$ du deuxième, puisque ces dernières sont définies par les relations

$$\mathbf{v}_s + \frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{v}_r' = \mathbf{v}_1'; \quad \mathbf{v}_s - \frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{v}_r' = \mathbf{v}_2', \qquad (75.16)$$

analogues à (75.15).

§ 76. Terme des collisions sous la forme de Boltzmann

Boltzmann a obtenu une expression pour le terme tenant compte de l'interaction entre les particules, qui est vraie dans l'approximation des collisions binaires. La déduction s'appuie sur la description du processus de collision donnée dans le paragraphe précédent; ce qui importe ici, c'est qu'elle tient encore compte du caractère statistique, i.e. aléatoire, du phénomène.

Extrayons un élément de volume $d\tau$ sensiblement supérieur à la distance moyenne entre les particules, mais, par contre, si petit que la fonction de distribution des électrons et des molécules dans ce volume ne dépend pratiquement pas des coordonnées. Considérons les électrons et les molécules dont les impulsions sont respectivement égales à $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_2$ ou, plus précisément, appartiennent aux éléments du volume des impulsions $d\Omega_1$ et $d\Omega_2$. Introduisons provisoirement un système de coordonnées mobile par rapport au laboratoire et dont l'origine se trouve au centre de masse d'un couple arbitraire de l'électron et de la molécule en collision. Les vitesses des électrons envisagés, tout comme celles des molécules, étant égales, dans le nouveau système de coordonnées les centres de masse des couples en collision sont fixes. Ces centres, tout comme les couples eux-mêmes, sont répartis uniformément dans l'élément d'espace $d\tau$.

Choisissons l'intervalle de temps dt assez petit pour qu'on puisse négliger la variation du nombre de particules dans $d\tau$ sous l'effet des collisions, mais sensiblement supérieur à la durée de la collision elle-même, et calculons la probabilité pour qu'une particule efficace d'un couple arbitraire dévie dans l'angle solide $d\omega$. La grandeur cherchée est en même temps la probabilité pour la particule efficace se trouvant dans $d\tau$ de passer en un temps dt par l'aire ds_0 qui correspond à la diffusion dans $d\omega$ ou, autrement dit, la probabilité pour que la particule efficace se trouve dans un corps cylindrique (fig. 13.4) de hauteur $v_0\,dt$ s'appuyant sur l'aire ds_0. De cette façon la proba-

bilité est égale au rapport du volume d'un corps cylindrique $ds_0 v_0\, dt$ à l'élément de volume $d\tau$.

Le nombre moyen de particules efficaces dN diffusées dans $d\omega$ peut se calculer en multipliant la probabilité obtenue par le nombre de couples dans $d\tau$. Si n_1 est la concentration des électrons et n_2 celle des molécules, le nombre de couples dans $d\tau$ est égal au nombre d'électrons $n_1\, d\tau$ multiplié par le nombre de molécules $n_2\, d\tau$. Ainsi, pour dN on obtient

$$dN = (v_r\, ds_0\, dt/d\tau)\, n_1\, d\tau n_2\, d\tau = n_1 n_2 v_r\, ds_0\, dt\, d\tau.$$

Etant donné qu'on considère les électrons d'impulsions appartenant à $d\Omega_1$ et les molécules d'impulsions appartenant à $d\Omega_2$, il vient

$$n_1 = f_1\, d\Omega_1, \quad n_2 = f_2\, d\Omega_2,$$

de sorte que

$$dN = f_1 f_2 \mid \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \mid ds_0\, d\Omega_1\, d\Omega_2\, dt\, d\tau, \tag{76.1}$$

où on a tenu compte que

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = (\mathbf{p}_1/m_1) - (\mathbf{p}_2/m_2)$$

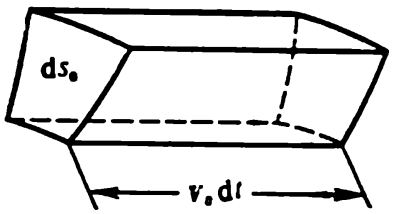


Fig. 13.4

est la vitesse relative du mouvement de l'électron et de la molécule. Si dans (76.1) f_1, f_2 et la vitesse relative sont considérées comme fonctions des impulsions $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_2$ des électrons et des molécules dans le système de coordonnées de laboratoire initial, dans la section de diffusion efficace différentielle les angles θ et φ, ainsi que la vitesse relative doivent être exprimés en fonction des paramètres caractéristiques de ces impulsions. La relation entre les vitesses a été obtenue au paragraphe précédent (cf. (75.15)).

On trouve aisément la liaison entre l'impulsion de l'électron $\mathbf{p}_1$ et de la molécule $\mathbf{p}_2$, d'une part et l'impulsion du centre de masse $\mathbf{p}_s = \mathbf{v}_s (m_1 + m_2)$ et l'impulsion de la particule efficace $\mathbf{p}_r = m^* \mathbf{v}_r$, d'autre part. En effet, si on multiplie la première équation du système (75.15) par m_1 et la deuxième par m_2, il vient

$$\mathbf{p}_1 = m_1 \mathbf{v}_1 = m_1 \frac{\mathbf{p}_s}{m_1 + m_2} + \mathbf{p}_r, \tag{76.2}$$

$$\mathbf{p}_2 = m_2 \mathbf{v}_2 = m_2 \frac{\mathbf{p}_s}{m_1 + m_2} - \mathbf{p}_r.$$

A l'aide de ces relations l'expression (76.1) peut être représentée à l'aide des variables décrivant le mouvement du centre de masse et de la particule efficace:

$$dN = f_1 f_2 v_r\, ds_0\, d\Omega_r\, d\Omega_s\, dt\, d\tau, \tag{76.3}$$

où $d\Omega_r$ et $d\Omega_s$ sont les éléments de volume dans l'espace des impulsions des particules efficaces et des centres de masse. On montre sans peine (voir l'Annexe 4) qu'on a l'égalité

$$d\Omega_1\, d\Omega_2 = d\Omega_r\, d\Omega_s. \qquad (76.4)$$

Elle a été utilisée pour l'écriture de (76.3), où l'on admet également que f_1 et f_2 sont représentées à l'aide des équations (76.2) comme fonctions de $\mathbf{p}_s$ et $\mathbf{p}_r$.

Après la collision les impulsions de l'électron et de la molécule varient et deviennent égales à $\mathbf{p}_1'$ et $\mathbf{p}_2'$, l'impulsion du centre de masse restant invariable: $\mathbf{p}_s' = \mathbf{p}_s$ (loi de la conservation de l'impulsion), tandis que l'impulsion de la particule efficace ne varie qu'en direction, de façon que $p_r' = p_r$. Si la collection des impulsions initiales était telle que l'intervalle des impulsions des centres de masse soit égal à $d\Omega_s$, alors, puisque chaque impulsion $\mathbf{p}_s$ reste invariable, l'intervalle $d\Omega_s'$ reste également invariable, de sorte que $d\Omega_s' = d\Omega_s$.

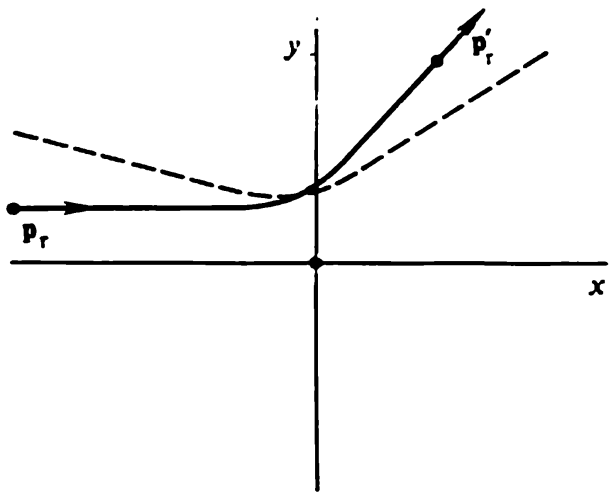


Fig. 13.5

Les raisonnements qui suivent montrent également que

$$d\Omega_r' = d\Omega_r. \qquad (76.5)$$

En effet, bien que le vecteur $\mathbf{p}_r$ ne soit pas égal à $\mathbf{p}_r'$ (sa direction a changé), s'il varie de $d\mathbf{p}_r$, alors, après la collision l'impulsion variera de la même valeur sous la condition que le paramètre de choc reste le même. Il est le plus simple de s'en assurer à l'aide de la figure 13.5 qui visualise les impulsions avant et après la collision. Changeons la direction de l'impulsion initiale dans un intervalle des angles déterminé. En tenant compte de la symétrie centrale du potentiel d'interaction, on peut obtenir le même résultat en laissant inchangé le vecteur initial et en tournant seulement le système de coordonnées initial dans le même intervalle des angles solides. Il est clair que du point de vue des forces agissant lors de la diffusion, rien ne change pour de telles rotations et la valeur finale de l'impulsion reste donc invariable. Or, si on admet que ce n'est pas le système de coordonnées qui tourne, mais le vecteur impulsion initial, cela signifie qu'après la collision l'impulsion tourne strictement de mêmes angles, de sorte que ses variations sont égales à celles de l'impulsion initiale. Ainsi, $d\mathbf{p}_r = d\mathbf{p}_r'$, et de là on tire (76.5).

Il s'avère donc que

$$d\Omega_s\, d\Omega_r = d\Omega_s'\, d\Omega_r'. \tag{76.6}$$

Comme après la collision les impulsions sont liées entre elles par les mêmes équations (76.2) qu'avant la collision, on peut écrire de façon tout à fait analogue à (76.4)

$$d\Omega_1'\, d\Omega_2' = d\Omega_r'\, d\Omega_s'.$$

En comparant cette égalité avec (76.6), on voit que

$$d\Omega_1\, d\Omega_2 = d\Omega_1'\, d\Omega_2', \tag{76.7}$$

i.e. le produit des volumes des impulsions des électrons et des molécules avant la collision est égal au produit correspondant des volumes des impulsions après la collision.

L'expression (76.3) donne le nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1$ qui, sous l'effet de la collision avec les molécules possédant l'impulsion $\mathbf{p}_2$, ont acquis l'impulsion $\mathbf{p}_1'$, i.e. en un temps dt dans l'élément de volume $d\tau$ le nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1$ a diminué de dN, et le nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1'$ a augmenté de la même valeur. Toutefois, pour tenir compte de la variation totale du nombre d'électrons considérés, il faut prendre en compte qu'en vertu de la propriété de réciprocité mentionnée au paragraphe précédent, les électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1'$ percutant les molécules d'impulsion $\mathbf{p}_2'$ acquièrent après la collision respectivement les impulsions $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_2$. Ces transitions jouent un rôle opposé par rapport aux transitions précédentes. Leur nombre dN' peut se calculer d'après la même formule (76.1), où il faut évidemment remplacer toutes les variables non accentuées par les variables accentuées:

$$dN' = f_1' f_2'\, d\Omega_1'\, d\Omega_2' v_r'\, ds_0'\, d\tau\, dt.$$

Ainsi, le nombre total de transitions dans lesquelles la diminution du nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1$ et de molécules d'impulsion $\mathbf{p}_2$ s'accompagne de l'augmentation correspondante du nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1'$ et de molécules d'impulsion $\mathbf{p}_2'$ est égal à dN — — dN'. En tenant compte de l'égalité (76.7), ainsi que du fait que les vitesses relatives avant et après la collision sont égales et que pour le même paramètre de choc les sections différentielles efficaces sont les mêmes, on obtient

$$dN - dN' = (f_1 f_2 - f_1' f_2')\, d\Omega_1\, d\Omega_2 v_r\, ds_0\, d\tau\, dt. \tag{76.8}$$

Pour l'équation de Boltzmann relative aux électrons, c'est l'expression qui détermine la diminution du nombre d'électrons d'impulsion $\mathbf{p}_1$ qui présente de l'intérêt. Il est alors indifférent quelles sont exactement les molécules qui entrent en collision, ainsi que quel est l'état final des électrons. Autrement dit, l'égalité (76.8) doit être intégrée sur toutes les valeurs possibles des impulsions des molécules,

ainsi que sur tous les états finaux des électrons compatibles avec les états initiaux. Cela signifie qu'il faut intégrer cette expression sur tous les angles de diffusion possibles. Dans l'équation de Boltzmann la variation du nombre d'électrons est calculée pour le volume de phase unitaire des électrons initiaux $d\Omega_1\, d\tau$ et pour l'intervalle de temps unitaire dt, de façon que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\int (f_1 f_2 - f_1' f_2')\, |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\, ds_0\, d\Omega_2. \qquad (76.9)$$

L'expression (76.9) *est le terme de Boltzmann qui tient compte de l'interaction dans l'approximation des collisions binaires. L'équation de Boltzmann complète doit s'écrire sous la forme*

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0}\operatorname{grad}_r f_1 - \mathbf{F}_{\text{ext}} \operatorname{grad}_p f_1 - \int (f_1 f_2 - f_1' f_2')\, |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\, ds_0\, d\Omega_2, \qquad (76.10)$$

où l'on suppose que la fonction de distribution des molécules f_2 est connue.

Si le système se trouve en équilibre, les collisions ne changent pas l'état d'équilibre et le terme des collisions s'annule. En effet, en substituant à f_1 et f_2 les fonctions de distribution d'équilibre de Maxwell-Boltzmann (29.6), on trouve

$$\begin{aligned} f_1 f_2 - f_1' f_2' &= C_{N1} e^{-[\varepsilon_{n1}(\mathbf{r}) + p_1^2/(2m_{01})]/(kT)} C_{N2} e^{-[\varepsilon_{n2}(\mathbf{r}) + p_2^2/(2m_{02})]/(kT)} - \\ &- C_{N1} e^{-[\varepsilon_{n1}(\mathbf{r}) + p_1'^2/(2m_{01})]/(kT)} C_{N2} e^{-[\varepsilon_{n2}(\mathbf{r}) + p_2'^2/(2m_{02})]/(kT)} = \\ &= C_{N1} C_{N2} e^{-[\varepsilon_{n1}(\mathbf{r}) + p_1^2/(2m_{01}) + \varepsilon_{n2}(\mathbf{r}) + p_2^2/(2m_{02})]/(kT)} - \\ &- e^{-[\varepsilon_{n1}(\mathbf{r}) + p_1'^2/(2m_{01}) + \varepsilon_{n2}(\mathbf{r}) + p_1'^2/(2m_{02})]/(kT)}. \end{aligned}$$

La différence de deux exponentielles figurant entre parenthèses est nulle, puisque les énergies totales sont égales avant et après la collision. L'annulation de l'intégrand dans le terme des collisions traduit le principe du bilan détaillé d'après lequel les transitions directes doivent être compensées en équilibre par des transitions inverses.

Pour déduire (76.9) les électrons étaient considérés sous l'optique classique, i.e. le gaz électronique était considéré comme non dégénéré. Si la concentration des électrons est élevée et il faut tenir compte du principe d'indiscernabilité et du principe de Pauli, le résultat est quelque peu différent. En calculant la probabilité de la diffusion d'une particule efficace dans l'angle solide, il faut retenir que les états finaux en lesquels aboutit la transition doivent être libres, i.e. la probabilité de la déviation dans l'angle solide $d\omega$ doit être multipliée par la probabilité pour l'état final d'être libre. Cette dernière probabilité est égale à $1 - W$, où W est la probabilité pour

l'état d'être occupé. Le nombre possible de fermions à l'état final étant nul ou égal à l'unité, le nombre moyen de particules est défini par la formule

$$\langle n \rangle = 1 \cdot W + 0 \cdot (1 - W) = W,$$

de sorte que

$$1 - W = 1 - \langle n \rangle.$$

(70.2) et (61.4) permettent de tirer

$$1 - \langle n \rangle = 1 - (2\pi\hbar)^3 f_{01}.$$

Une relation analogue se présente dans le cas hors d'équilibre, à condition de remplacer la fonction de distribution à l'équilibre par la fonction hors d'équilibre:

$$1 - \langle n \rangle = 1 - (2\pi\hbar)^3 f_1.$$

Ainsi, l'expression (76.1) comporte un facteur complémentaire, alors que le terme des collisions se met sous la forme

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\int \{f_1 [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1'] f_2 - f_1' [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1] f_2'\} \times \times |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \, ds_0 d\Omega_2. \quad (76.11)$$

On montre sans peine (cf. le problème au présent chapitre) que la condition d'annulation de l'intégrand dans (76.11) entraîne l'égalité de la fonction de distribution à l'équilibre des électrons à la fonction de Fermi-Dirac.

§ 77. Approximation du temps de relaxation

Pour justifier la forme du terme tenant compte des collisions utilisée précédemment, il faut établir sous quelles conditions l'expression de Boltzmann (76.9) peut s'écrire sous la forme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{f_1 - f_0}{\tau}. \quad (77.1)$$

Il s'avère qu'il convient de se borner aux collisions élastiques (ou quasi élastiques) pour lesquelles l'énergie cinétique des particules avant la collision est égale à leur énergie cinétique après la collision. Bien que les collisions de ce type jouent le plus souvent un rôle dominant, il arrive que des collisions inélastiques présentent aussi de l'intérêt, par exemple, lorsqu'elles déterminent l'excitation des molécules qui provoque leur luminescence ultérieure (lasers, sources de lumière à décharge gazeuse, etc.). Il importe de tenir également compte que la masse d'une molécule est à peu près de quatre ordres supérieure à celle de l'électron. Ceci fait que les vitesses des molécules sont sensiblement inférieures à celles des électrons; à l'état d'équi-

libre la vitesse quadratique moyenne est définie par l'égalité (cf. § 19)

$$v_{qm} = 1{,}73 \sqrt{kT/m_0},$$

qui montre que la masse des molécules étant grande, leurs vitesses sont de deux ordres plus petites que celles des électrons.

On peut admettre en première approximation que dans les collisions les molécules sont fixes et possèdent une masse infinie. Pendant la collision la molécule reste au repos, alors que l'électron est rejeté à la même vitesse (en module et non pas en direction). Dans cette approximation le système de coordonnées de laboratoire coïncide avec le système des centres de masse, ces derniers étant tous fixes. Puisque les vitesses (les impulsions) des électrons ne sont pas liées aux impulsions des molécules, l'intégration sur les impulsions des molécules peut être réalisée de façon indépendante. On a

$$\int f_2 d\Omega_2 = \int f_2' d\Omega_2 = n_2,$$

où n_2 est la concentration des molécules dans le volume $d\tau$ extrait. Le terme décrivant les collisions devient plus simple:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (f_1 - f_1') \, ds_0. \tag{77.2}$$

Le module de la vitesse du mouvement relatif est sorti de sous le signe d'intégration; dans l'approximation considérée il est égal au module de la vitesse de l'électron incident, étant donné que l'intégration sur ds_0 signifie en fait l'intégration sur les angles de diffusion, et $|\mathbf{v}_1|$ ne dépend pas de ces derniers.

Si, comme nous l'attendons, le terme des collisions est ramené à la forme (77.1), dans l'approximation de diffusion la fonction de distribution est de la forme (73.6):

$$f_1 = f_{01} + \left[-\frac{\tau f_{01}}{n_1 m_{01}} \mathbf{p} \operatorname{grad}_r n_1 + \frac{\tau (\mathbf{p}\mathbf{F}_{ext})}{m_{01} kT} f_{01} \right] \tag{77.3}$$

ou

$$f_1 = f_{01} + \Delta f_1, \tag{77.4}$$

où f_{01} est la fonction de distribution à l'équilibre et Δf_1 la partie hors d'équilibre. Cette dernière peut se mettre sous la forme

$$\Delta f_1 = \mathbf{L}\mathbf{p} f_{01}, \tag{77.5}$$

où la comparaison avec la formule (77.3) montre que L est un vecteur de la forme

$$\mathbf{L} = -\frac{\tau}{n_1 m_{01}} \operatorname{grad}_r n_1 + \frac{\tau \mathbf{F}_{ext}}{m_{01} kT}. \tag{77.6}$$

Il ne dépend pas de la direction de l'impulsion de l'électron. Après avoir substitué (77.4) dans (77.2), on obtient

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\, n_2 |\mathbf{v}_1| \int (f_{01} + \Delta f_1 - f'_{01} - \Delta f'_1)\, ds_0.$$

Comme le module de la vitesse avant la collision est égal au module de la vitesse après la collision, et la partie d'équilibre de la fonction de distribution ne dépend que de l'énergie, i.e. du module de la vitesse, il vient

$$f_{01} = f'_{01}.$$

Ainsi,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (\Delta f_1 - \Delta f'_1)\, ds_0 =$$

$$= -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (\mathbf{L}\mathbf{p} f_{01} - \mathbf{L}\mathbf{p}' f'_{01})\, ds_0 =$$

$$= -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} \int (\mathbf{L}\mathbf{p} - \mathbf{L}\mathbf{p}')\, ds_0, \qquad (77.7)$$

où l'on a pris en considération que f_{01} et f'_{01}, tout comme $|\mathbf{v}_1|$, ne dépendent pas des variables sur lesquelles se fait l'intégration et peuvent être sorties de sous le signe somme.

Pour achever les calculs, considérons la figure 13.6 qui visualise les impulsions avant et après la collision ($\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$), ainsi que le vecteur $\mathbf{L}$. En conservant le système de coordonnées employé pour l'étude de la section de diffusion, menons l'axe des z parallèlement au vecteur $\mathbf{p}$. L'angle entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$ est l'angle de diffusion noté θ. Pour simplifier, admettons qu'au vecteur $\mathbf{p}'$ correspond l'angle nul φ, c'est-à-dire que l'axe des x est choisi dans le plan des vecteurs $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$.

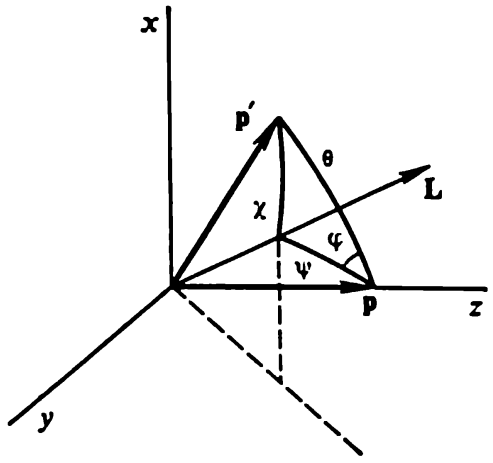


Fig. 13.6

Les produits scalaires $\mathbf{L}\mathbf{p}$ et $\mathbf{L}\mathbf{p}'$ figurant dans l'intégrale (77.7) peuvent s'écrire

$$\mathbf{L}\mathbf{p} = Lp \cos\psi, \quad \mathbf{L}\mathbf{p}' = Lp \cos\chi,$$

où par ψ et χ sont désignés les angles représentés sur la figure 13.6 et où on a tenu compte que $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$ ont les mêmes valeurs.

Si par l'origine des vecteurs on mène une surface sphérique, les points de son intersection avec les vecteurs forment les sommets d'un triangle sphérique. Les formules de la trigonométrie sphérique per-

mettent d'exprimer cos χ à l'aide des fonctions trigonométriques des angles θ et ψ, ainsi que de l'angle φ égal à l'angle entre les plans des vecteurs (**p**, **p**′) et (**p**, **L**). D'après le théorème des cosinus,

$$\cos \chi = \cos \psi \cos \theta + \sin \psi \sin \theta \cos \varphi.$$

En substituant cette valeur dans l'intégrale (77.7), on obtient trois termes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} \times$$
$$\times \int (Lp \cos \psi - Lp \cos \psi \cos \theta - Lp \sin \psi \sin \theta \cos \varphi)\, ds_0.$$

L'intégration sur ds_0 suppose en fait l'intégration sur les angles θ et φ. Puisque dans le dernier terme figure l'intégrale de cos φ sur $d\varphi$, il est nul. Sortons de sous le signe d'intégration $Lp \cos \psi$; on a alors

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} Lp \cos \psi \int (1 - \cos \theta)\, ds_0.$$

En reprenant l'expression (75.14) de la section efficace de diffusion, écrivons

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| s_0 f_{01} Lp \cos \psi.$$

Puisque conformément à (77.5)

$$f_{01} Lp \cos \psi = f_{01} \mathbf{Lp} = \Delta f_1,$$

il vient

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| s_0 \Delta f_1. \tag{77.8}$$

La dimension du facteur $n_2 \mid \mathbf{v}_1 \mid s_0$ figurant dans (77.8) est inverse à celle du temps et on peut donc donner à la grandeur

$$\tau = 1/(n_2 \mid \mathbf{v}_1 \mid s_0) \tag{77.9}$$

le nom de temps de relaxation. Si maintenant on exprime à l'aide de (77.4) Δf_1 en fonction de f_1 et f_{01}, on verra que (77.8) est équivalente à l'expression pour le terme des collisions contenant le temps de relaxation (69.2). Ainsi, *si on envisage des collisions élastiques et il est possible de négliger approximativement la masse des électrons devant la masse des molécules, le terme de Boltzmann pour les collisions se réduit à la forme avec le temps de relaxation ; par temps de relaxation il convient alors d'entendre la grandeur définie par la relation* (77.9).

Il convient également de noter que dans cette approximation la forme du terme des collisions contenant le temps de relaxation ne change pas même lorsque le gaz électronique est dégénéré. Pour s'en assurer il suffit d'écrire l'expression de l'accolade sous le signe somme dans (76.11), d'uvrir l'accolade et de réduire les termes semblables.

En effet, la fonction de distribution f_2 étant égale à f_2' (l'énergie des molécules ne change pas dans les collisions avec les électrons), il s'avère que

$$f_1 [1-(2\pi\hbar)^3 f_1'] f_2 - f_1' [1-(2\pi\hbar)^3 f_1] f_2' = f_2 (f_1 - f_1') = f_1 f_2 - f_1' f_2'.$$

§ 78. Sections efficaces de diffusion

Pour calculer le temps de relaxation il faut connaître la section efficace de diffusion s_0. Le calcul exact est généralement une tâche très ardue, mais il est facile d'évaluer l'ordre de cette grandeur en appliquant la formule (75.13) pour la sphère élastique à condition de choisir d'une façon convenable son rayon a_0.

En présence des forces de répulsion coulombiennes il est raisonnable d'identifier le rayon efficace à la distance à laquelle se rapprochent l'électron et le centre de diffusion dans le cas du choc frontal. Pour l'expliciter, plaçons-nous dans le cas de la section de diffusion de l'électron sur un ion négatif. Ce problème présente de l'intérêt aussi bien pour le plasma que pour les semiconducteurs dopés. Supposons que la charge d'un ion est $-Ze$. Si l'énergie cinétique de l'électron à une grande distance de l'ion est égale à $p_1^2/(2m_1)$, dans le cas du choc frontal l'électron peut s'approcher de l'ion à une distance a_0 déterminée à partir de la condition qu'à cette distance toute l'énergie cinétique se transforme en énergie potentielle. L'énergie potentielle de l'interaction coulombienne avec un ion étant égale à $Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0)$, de la condition

$$\frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$$

on obtient pour le rayon efficace

$$a_0 = \frac{Ze^2 m_1}{2\pi\varepsilon_0 p_1^2}.$$

Si l'impulsion est exprimée en fonction de l'énergie de l'électron incident, après la substitution dans (75.13) on trouve pour la section de diffusion sur un ion

$$s_0 = \frac{Z^2 e^4}{16\pi\varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2}. \tag{78.1}$$

Ainsi, la section de diffusion dépend de l'énergie de l'électron. Dans notre cas, plus l'énergie est grande, plus la section est petite, i.e. plus la diffusion des électrons est faible. Il est curieux de noter qu'une telle évaluation approchée de la section s'accorde assez bien avec des calculs plus rigoureux *). En portant (78.1) dans la formule

*) La diffusion pour l'interaction coulombienne est un cas particulier et pour obtenir le résultat final par calcul rigoureux il faut introduire certaines contraintes supplémentaires qui font apparaître un facteur logarithmique, dont la valeur numérique ne dépasse pas ordinairement quelques unités.

du temps de relaxation et en exprimant la vitesse de l'électron en fonction de son énergie ε_1, on aboutit au résultat suivant:

$$\tau = \frac{1}{n_2 s_0 |v|} = \frac{16\pi\varepsilon_0^2 \sqrt{m_1}}{n_2 Z^2 e^4 \sqrt{2}} \varepsilon_1^{3/2}. \qquad (78.2)$$

Cette formule correspond à la relation hypothétique introduite dans ce qui précède:

$$\tau = a\varepsilon_1^r$$

(cf. (72.17)), avec $r = {}^3/_2$.

(78.2) permet d'établir sans peine la *dépendance de la conductivité avec la température* pour le cas où le rôle dominant revient à la diffusion sur des centres chargés. Cette dépendance, la concentration étant constante, est déterminée par la dépendance avec la température de la mobilité, ou si on a en vue la relation d'Einstein, du coefficient de diffusion D. Etant donné que

$$D = \langle v_x^2 \tau \rangle \sim \varepsilon\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^{r+1},$$

et que l'énergie du gaz électronique non dégénéré est proportionnelle à la température, il vient

$$\sigma \sim \mu \sim \frac{D}{T} \sim \frac{T^{r+1}}{T} = T^r,$$

i.e. dans notre cas la conductivité croît avec la température proportionnellement à $T^{3/2}$.

Lorsque les électrons sont diffusés sur des molécules neutres dans un plasma ou sur des défauts neutres dans le réseau cristallin d'un corps solide, une approximation raisonnable du rayon de la sphère de diffusion est fournie par le « rayon » de la molécule ou du défaut. Dans ce cas

$$s_0 = \pi a_0^2$$

et

$$\tau = \frac{1}{n_2 \pi a_0^2 v} = \frac{\sqrt{m_1}}{n_2 \pi a_0^2 \sqrt{2}} \varepsilon^{-1/2},$$

i.e. l'exposant de ε est $-{}^1/_2$. Cette dépendance du temps de relaxation avec l'énergie conduit à la dépendance de la conductivité avec la température de la forme

$$\sigma \sim 1/\sqrt{T}.$$

La diffusion des électrons sur les vibrations thermiques du réseau cristallin est un cas important. Lorsqu'un électron se déplace suivant une rangée régulière des atomes du réseau cristallin, dont le mouvement thermique peut être négligé, il vaut mieux de remplacer la notion des collisions successives par le tableau du mouvement de

l'électron dans le champ périodique à forces conservatives. Le modèle suggestif d'un tel mouvement peut être fourni par le mouvement d'une bille sur une surface ondulée parfaite sous l'action de la force de pesanteur (fig. 13.7). Il est clair que la bille est animée d'un mouvement accéléré, décélérant aux sommets et accélérant dans les creux, mais sa vitesse moyenne en l'absence de frottement est constante. Ceci signifie qu'il n'y a aucune diffusion et le temps de relaxation est infini. Le temps de relaxation n'est fini que lorsque la périodicité parfaite est perturbée. Dans les cristaux réels les perturbations de cette sorte sont liées soit aux défauts de la structure cristalline, par exemple à la présence des nœuds non occupés (lacunes), des atomes dans les interstices, des atomes d'autre nature (alliages), soit à l'agitation thermique qui conditionne un écart désordonné des atomes du réseau par rapport à la position de l'équilibre stable dans le nœud. La diffusion de l'électron consiste pour ce modèle dans le fait qu'après l'interaction avec le centre de diffusion, il change la direction et la valeur de la vitesse moyenne.

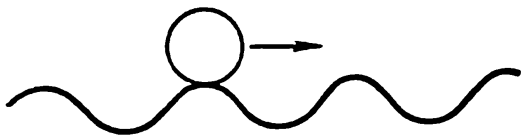


Fig. 13.7

Examinons le rôle des vibrations thermiques des atomes. Dans une interprétation peu rigoureuse, mais suggestive on peut admettre que le déplacement thermique d'un atome à partir de la position d'équilibre fait apparaître un centre de diffusion de rayon égal au déplacement moyen de l'atome par rapport à la position d'équilibre. Pour de petits écarts, l'interaction de l'atome avec les atomes voisins est quasi élastique. Si le coefficient de rigidité est noté β, un écart à une distance r fait croître l'énergie potentielle de l'atome de $\beta r^2/2$. Puisque d'après le principe d'équipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté l'énergie potentielle moyenne de la force élastique est égale à $^3/_2 kT$, on obtient pour le rayon du centre de diffusion neutre

$$a_0 = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{3kT/\beta}.$$

Après avoir calculé la section de diffusion, on trouve pour le temps de relaxation

$$\tau = \beta/(n_0 \pi 3kTv).$$

Ce cas diffère du précédent par le fait que le coefficient a lui-même affecté à l'énergie dans la formule du temps de relaxation dépend de la température. Il en résulte que la conductivité est proportionnelle à la température à la puissance $-^3/_2$, et non pas $-^1/_2$ comme dans la diffusion sur des défauts neutres du réseau cristallin.

Dans le cas du gaz électronique dégénéré (les métaux) l'énergie moyenne des électrons ne dépend pratiquement pas de la tempéra-

ture, et c'est pourquoi la conductivité est inversement proportionnelle à la température lors de la diffusion sur des oscillations thermiques du réseau et ne dépend pas de la température lors de la diffusion sur des défauts neutres.

§ 79. Libre parcours

Dans le modèle des collisions binaires un électron se déplace par inertie ou sous l'action des forces extérieures et percute de temps à autre d'autres particules qui forment le thermostat (nous n'envisageons pas les collisions des électrons entre eux en nous limitant aux cas où leur rôle est négligeable). Quelle est la probabilité pour que l'électron subisse une collision sur le tronçon de sa trajectoire de longueur dx?

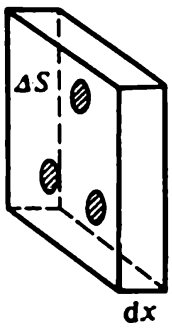


Fig. 13.8

Ce problème peut être résolu si on considère le parallélépipède élémentaire de la figure 13.8. La face perpendiculaire à la direction du déplacement de l'électron est une aire ΔS, et la hauteur du parallélépipède est dx. Supposons que la concentration des molécules est n_2; alors, le parallélépipède compte en moyenne $n_2 \Delta S dx$ molécules. Avec la section de diffusion s_0, l'aire totale où peut avoir lieu la collision de l'électron passant par le volume choisi dans la direction de l'axe des x avec une des molécules est égale à $s_0 n_2 \Delta S\, dx$. On suppose que la hauteur du parallélépipède dx est très petite et on peut donc négliger la probabilité pour qu'une molécule « recouvre » une autre. Dans ces conditions, la probabilité de la collision dW est déterminée par le quotient de l'aire totale des molécules par l'aire totale de la face avant du parallélépipède, i.e.

$$dW = \frac{s_0 n_2 \Delta S dx}{\Delta S} = n_2 s_0\, dx.$$

La quantité $1/(n_2 s_0)$ a la dimension de la longueur. Si on la note λ, il vient

$$dW = dx/\lambda. \tag{79.1}$$

Considérons maintenant un intervalle de longueur x et calculons la probabilité pour que l'électron ne subisse dans cet intervalle aucune collision. Si on divise tout l'intervalle x en intervalles de longueur dx de façon que leur nombre total soit égal à x/dx, la probabilité cherchée peut être représentée sous la forme du produit des probabilités d'une série d'événements indépendants. La probabilité pour que dans l'intervalle dx l'électron ne subisse pas de collisions est égale à $1 - dx/\lambda$; donc, la probabilité de l'absence des collisions sur la longueur x est

$$W_{abs} = \left(1 - \frac{dx}{\lambda}\right)^{x/dx} = \left(1 - \frac{x}{\lambda}\frac{dx}{x}\right)^{x/dx}.$$

Etant donné que x/dx est une quantité importante (infiniment grande à la limite), en utilisant la limite connue des mathématiques

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{b}{N}\right)^N = e^{-b},$$

on obtient

$$W_{\text{abs}}' = e^{-x/\lambda}.$$

Calculons, enfin, la probabilité dW' pour l'électron de couvrir sans collisions tout le trajet x et de subir une collision dans l'intervalle final dx de ce trajet. Elle vaut évidemment

$$dW' = e^{-x/\lambda}\frac{dx}{\lambda}. \tag{79.2}$$

Cette expression permet de calculer le libre parcours moyen de l'électron. D'après la règle générale du calcul des moyennes, écrivons

$$\langle x\rangle = \int_0^\infty x\,dW' = \int_0^\infty x e^{-x/\lambda}\frac{dx}{\lambda}.$$

Le calcul de l'intégrale conduit au résultat suivant:

$$\langle x\rangle = \lambda, \tag{79.3}$$

de sorte que la *grandeur* λ *introduite dans ce qui précède a le sens de la distance moyenne entre un point arbitraire et le point de collision suivante.* Si on admet qu'on commence à considérer le mouvement de l'électron immédiatement après la collision, on voit que λ est une *distance moyenne entre deux collisions consécutives.* Ceci permet d'interpréter λ comme *libre parcours moyen.*

En reprenant la formule (77.9) pour le temps de relaxation on voit qu'on peut la mettre sous la forme

$$\tau = \frac{1}{n_2 s_0 v_1} = \frac{\lambda}{v_1}, \tag{79.4}$$

i.e. *le temps de relaxation a le sens de l'intervalle de temps depuis un instant arbitraire jusqu'à l'instant de la collision la plus proche. Il peut également être interprété comme la durée moyenne entre deux collisions consécutives.*

Considérons enfin la question du libre parcours dans le cas de centres de diffusion de divers types. S'il y a des molécules de types différents (1, 2, 3) à sections de diffusion différentes s_{01}, s_{02}, s_{03}, la probabilité de la collision de l'électron dans la couche dx est

$$dW = n_{21}s_{01}\,dx + n_{22}s_{02}\,dx + n_{23}s_{03}\,dx,$$

ou

$$dW = \frac{dx}{\lambda_1} + \frac{dx}{\lambda_2} + \frac{dx}{\lambda_3} = \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}\right)dx.$$

Puisque l'expression (79.1) peut être envisagée comme la définition du libre parcours, il vient

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}. \tag{79.5}$$

Ainsi, *en présence de nombreux centres de diffusion, la grandeur inverse du libre parcours moyen est égale à la somme des grandeurs inverses des libres parcours lors de la diffusion sur les centres de chaque type pris séparément.* Il découle de (79.4) qu'une règle analogue a lieu également pour le temps de relaxation:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3}. \tag{79.6}$$

§ 80. Echauffement du gaz électronique

Pour obtenir au § 77 le terme des collisions on a utilisé l'hypothèse qui soufre d'un défaut de principe. On a supposé que la masse de la molécule est pratiquement infinie devant la masse de l'électron. En l'admettant, il est impossible d'expliquer comment, dans les conditions stationnaires, reste constante l'énergie moyenne des électrons qui se trouvent dans un champ électrique extérieur. Il est particulièrement facile de s'en rendre compte, si on considère que les molécules sont fixes. A chaque choc l'électron est rejeté en conservant la valeur de sa vitesse. Puisqu'en présence d'un champ extérieur le système est parcouru par un courant, ceci signifie que le champ électrique produit du travail en augmentant l'énergie du système d'électrons. Il convient d'élucider comment est maintenu l'état stationnaire. On sait très bien que lorsqu'un courant parcourt un conducteur, ce dernier dégage de la chaleur, i.e. transmet de l'énergie au thermostat. Il est clair que pour expliquer ce phénomène il faut tenir compte du transfert par collisions de l'énergie des électrons aux molécules, i.e. de la valeur finale du quotient de la masse de la molécule par la masse de l'électron. Le transfert de l'énergie des électrons aux molécules étant compensé en équilibre par son transfert inverse des molécules aux électrons, le rôle dominant revient ici au caractère non équilibré de la fonction de distribution des électrons. Il faut toutefois retenir que la correction apportée à la fonction de distribution et établie dans ce qui précède n'explique pas cet effet. C'est plutôt le contraire: puisque cette correction détermine le courant, elle permet d'élucider comment les électrons reçoivent de l'énergie ou, autrement dit, comment ils sont « chauffés ». On verra dans ce qui suit qu'il en est réellement ainsi. De cette façon, la conclusion s'impose que dans la fonction de distribution hors d'équilibre (77.3), la fonction f_{01}, considérée comme fonction d'équilibre, ne peut en fait être telle, et dans le meilleur des cas elle ne peut que s'en approcher. Ainsi, si on suppose que f_{01} est une

fonction maxwellienne, la température qui lui correspond doit être plus élevée; mais il se peut qu'elle ne soit pas maxwellienne. Le présent paragraphe a justement pour objectif de répondre à cette question importante.

Commençons en supposant que la fonction de distribution cherchée est de la forme

$$f_1 = f_{01} + \Delta f_1 \tag{80.1}$$

et ne se distingue de la fonction employée précédemment que par le fait que f_{01} ne coïncide pas maintenant avec la fonction de distribution d'équilibre, mais dépend de la même façon du module de l'impulsion ou de l'énergie des électrons. Le problème consiste à trouver, comme il est d'usage de le dire, la partie isotrope de la fonction de distribution. Naturellement, pour ce faire il faut se guider par l'équation de Boltzmann (76.10). Si on porte la fonction de distribution sous la forme hypothétique (80.1) dans l'équation de Boltzmann, le résultat peut s'écrire

$$\frac{\partial f_{01}}{\partial t} + \frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}_1}{m_1}\operatorname{grad}_r f_{01} - \frac{\mathbf{p}_1}{m_1}\operatorname{grad}_r \Delta f_1 + e\mathbf{E}\operatorname{grad}_p f_{01} + e\mathbf{E}\operatorname{grad}_p \Delta f_1 + \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t}\right)_{\text{col}} + \left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t}\right)_{\text{col}}. \tag{80.2}$$

Bornons-nous au cas relativement simple du problème stationnaire dans un champ électrique continu et homogène. Ce champ ne dépendant pas du temps, la solution stationnaire doit être cherchée en posant que dans (80.2) les termes contenant les dérivées par rapport au temps sont nuls. Dans d'autres conditions, par exemple dans le cas du gaz électronique placé dans un champ électrique variable à fréquence suffisamment élevée, ces termes doivent être pris en considération. L'homogénéité dans l'espace signifie que la fonction de distribution ne dépend pas des coordonnées; donc, les deux premiers termes du deuxième membre de (80.2) sont également nuls. L'équation se met alors sous la forme

$$-e\mathbf{E}\operatorname{grad}_p f_{01} - e\mathbf{E}\operatorname{grad}_p \Delta f_1 = \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t}\right)_{\text{col}} + \left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t}\right)_{\text{col}}. \tag{80.3}$$

Si la partie isotrope de la fonction de distribution est à l'équilibre, le terme $\left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t}\right)_{\text{col}}$ est nul et le terme des collisions se réduit à $\left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t}\right)_{\text{col}}$. Dans l'approximation du temps de relaxation on a utilisé pour ce dernier la représentation (69.2)

$$\left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{\Delta f_1}{\tau}$$

et admis (cf. (73.2), où $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$) que

$$\Delta f_1 = \tau e\mathbf{E}\operatorname{grad}_p f_{01} = \tau e\mathbf{E}\frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}} \tag{80.4}$$

(l'axe des x est choisi dans la direction du champ électrique). Si on garde ces relations, bien qu'elles ne soient pas parfaitement exactes, il s'avère que deux termes encore de (80.3) se réduisent réciproquement pour donner

$$e\mathbf{E}\frac{\partial \Delta f_1}{\partial p_{1x}} = \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t}\right)_{\text{col}} \tag{80.5}$$

ou, si on utilise (80.4) et la représentation intégrale du terme des collisions,

$$eE\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau eE\frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}}\right)=\int (f_{01}f_2-f'_{01}f'_2)\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2. \qquad (80.6)$$

Le premier membre de cette équation n'est pas isotrope, i.e. il inclut encore la correction à la partie non isotrope de la fonction de distribution Δf_1. Nous négligerons cette correction et pour obtenir l'équation déterminant la fonction isotrope f_{01}, nous prendrons la moyenne du deuxième et du premier membre sur toutes les directions possibles de l'impulsion $\mathbf{p}_1$. A cet effet il convient de multiplier les deux membres de l'égalité par $d\Omega_1$ et d'intégrer dans l'espace des impulsions de l'électron sur la couche sphérique pour laquelle la valeur de l'impulsion est supérieure à p_1, mais inférieure à p_1+dp_1, ou si on parle de l'énergie de l'électron, sur la couche pour laquelle l'énergie varie de ε_1 à $\varepsilon_1+d\varepsilon_1$. L'intégration sur une telle couche est équivalente au calcul de la moyenne sur les angles déterminant la direction de l'impulsion, et à la multiplication par (cf. § 19)

$$d\Omega_1=4\pi p_1^2\,dp_1=4\sqrt{2}\,\pi m_2^{3/2}\sqrt{\varepsilon_1}\,d\varepsilon_1=g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1. \qquad (80.7)$$

Le deuxième membre de (80.6) est isotrope; on le multiplie donc simplement par $g(\varepsilon_1)d\varepsilon_1$. Pour transformer le premier membre il faut passer des dérivées par rapport à p_{1x} aux dérivées par rapport à l'énergie. Ainsi,

$$J=eE\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau eE\frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}}\right)=e^2E^2\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial p_{1x}}\right).$$

Etant donné que

$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial p_{1x}}=\frac{1}{2m_1}\frac{\partial}{\partial p_{1x}}(p_{1x}^2+p_{1y}^2+p_{1z}^2)=\frac{p_{1x}}{m_1},$$

on obtient ensuite

$$J=e^2E^2\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\frac{p_{1x}}{m_1}\right)=\frac{e^2E^2}{m_1}\left[\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}+p_{1x}\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)\right].$$

Passons de nouveau à la dérivée par rapport à l'énergie

$$\frac{\partial}{\partial p_{1x}}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)=\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_{1x}}=\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)\frac{p_{1x}}{m_1}$$

et obtenons enfin pour le premier membre l'expression suivante:

$$J=\frac{e^2E^2}{m_1}\left[\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}+\frac{p_{1x}^2}{m_1}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)\right].$$

En prenant sa moyenne sur les angles et compte tenu que $\langle p_{1x}^2\rangle/(2m_1)=\varepsilon_1/3$ on obtient

$$J=\frac{e^2E^2}{m_1}\left[\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}+\frac{2}{3}\varepsilon_1\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)\right]=\frac{e^2E^2}{m_1\sqrt{\varepsilon_1}}\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right).$$

Par conséquent, le premier membre intégré sur la couche sphérique dans l'espace des impulsions conduit à

$$\frac{e^2E^2}{m_1\sqrt{\varepsilon_1}}\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1.$$

Ainsi, l'équation de la partie isotrope de la fonction de distribution devient

$$\frac{e^2E^2}{m_1\sqrt{\varepsilon_1}}\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 = \\ = \int (f_{01}f_2 - f'_{01}f'_2)\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2 g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1. \quad (80.8)$$

Le deuxième membre de cette équation détermine le nombre d'électrons sortant de la couche sphérique $d\varepsilon_1$ sous l'effet des collisions avec les molécules i.e. l'effet du transfert de l'énergie des électrons aux molécules. Le premier membre dépend du champ et montre que sous l'action de ce dernier la partie non isotrope de la fonction de distribution qui est elle-même proportionnelle au champ électrique, varie faiblement et assure une addition à la partie isotrope, i.e. décrit l'effet d'échauffement du gaz électronique. Les transformations ultérieures ont pour but de présenter le deuxième membre de cette équation intégrale sous une forme plus simple. Il s'avère qu'en utilisant la condition de petitesse de l'énergie transmise par les électrons dans la collision avec les molécules, on parvient à ramener cette équation à une équation différentielle relativement simple.

Pour abréger les calculs, il est opportun d'intégrer les deux membres de (80.8) de $\varepsilon_1 = 0$ à ε_1 en manipulant ainsi non pas avec la variation du nombre de particules dont l'énergie est comprise dans l'intervalle $d\varepsilon_1$, mais avec la variation du nombre de particules d'énergie inférieure à ε_1. Le premier membre qui détermine la variation due à l'échauffement dans le champ électrique vaut

$$\int_0^{\varepsilon_1}\frac{e^2E^2}{m_1\sqrt{\varepsilon_1}}\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_1}\left(\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}\right)g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 = \\ = 4\sqrt{2}\pi m_1^{1/2}\frac{2}{3}\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{\partial f_{01}}{\partial\varepsilon_1}e^2E^2, \quad (80.9)$$

ou on a utilisé la représentation $g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1$ d'après (80.7). Le deuxième membre qui tient compte de la variation due aux collisions s'écrit

$$\int_0^{\varepsilon_1}\int (f_{01}f_2 - f'_{01}f'_2)\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2\,g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 = \\ = \int_0^{\varepsilon_1}\int f_{01}f_2\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2 g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 - \\ - \int_0^{\varepsilon_1}\int f'_{01}f'_2\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2\,g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1. \quad (80.10)$$

Supposons que le transfert direct consiste en ce que les particules d'impulsions $\mathbf{p}_1$ et $\mathbf{p}_2$ acquièrent après la collision les impulsions $\mathbf{p}'_1$ et $\mathbf{p}'_2$, l'énergie initiale de l'électron ε_1 changeant pour devenir égale à $\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1$. Si dans la deuxième intégrale du deuxième membre de (80.10) on passe aux variables primées, i.e. aux impulsions d'après l'impact, elle se met alors sous la forme

$$\int_0^{\varepsilon_1}\int f'_{01}f'_2\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,ds_0\,d\Omega_2\,g(\varepsilon_1)\,d\varepsilon_1 = \int_0^{\varepsilon_1-\delta\varepsilon_1} f'_{01}f'_2\,|\mathbf{v}'_1-\mathbf{v}'_2|\,ds'_0\,d\Omega'_2 g(\varepsilon'_1)\,d\varepsilon'_1,$$

où $(\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1)$ est l'énergie de l'électron après l'impact, qui correspond à la valeur qu'elle acquiert avec les nouvelles valeurs des variables. La dernière expression ne diffère du premier terme du deuxième membre de (80.10) que par la notation des variables d'intégration et la valeur de la limite supérieure. La notation des variables d'intégration n'a pas d'importance et n'intervient pas dans la valeur de l'intégrale elle-même. On peut donc écrire

$$\int_0^{\varepsilon_1} \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t}\right)_{\text{col}} g(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_1} - \int_0^{\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1} =$$

$$= \int_{\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1}^{\varepsilon_1} \int f_{01} f_2 \, |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \, ds_0 \, d\Omega_2 \, g(\varepsilon_1) \, d\varepsilon_1. \qquad (80.11)$$

Pour poursuivre des calculs il faut examiner de plus près la quantité $\delta\varepsilon_1$ caractérisant la variation de l'énergie de l'électron au cours de la collision:

$$\delta\varepsilon_1 = \frac{m_1 v_1^2}{2} - \frac{m_1 v_1'^2}{2}. \qquad (80.12)$$

Les relations (75.15) et (75.16) permettent d'obtenir sans peine

$$v_1^2 = v_S^2 + \frac{m_2^2}{(m_1+m_2)^2} v_r^2 + \frac{2m_2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_S \mathbf{v}_r,$$

$$v_1'^2 = v_S^2 + \frac{m_2^2}{(m_1+m_2)^2} v_r^2 + \frac{2m_2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_S \mathbf{v}_r',$$

de sorte qu'après la substitution de ces expressions dans (80.12), on a

$$\delta\varepsilon_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_S (\mathbf{v}_r - \mathbf{v}_r').$$

En exprimant la vitesse du centre de masse et les vitesses relatives à l'aide des vitesses absolues, on aboutit à l'expression suivante commode pour l'analyse ultérieure:

$$\delta\varepsilon_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \frac{m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2}{m_1+m_2} \frac{m_1+m_2}{m_2} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_S - \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_S) =$$

$$= \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_1') + \frac{m_1^2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_1 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_1'). \qquad (80.13)$$

La vitesse de la molécule v_2 est de $\sqrt{m_1/m_2}$ fois plus faible que celle de l'électron v_1 et l'ordre du premier terme est donc

$$\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \mathbf{v}_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_1') \approx m_1 \mathbf{v}_2 \mathbf{v}_1 \approx m_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\, v_1^2,$$

i.e. le premier terme est de $\sqrt{m_2/m_1}$ fois plus grand que le deuxième terme, dont l'ordre est $(m_1/m_2)m_1 v_1^2$. Toutefois, en évaluant le premier terme il faut tenir compte que la direction de la vitesse $\mathbf{v}_2$ par rapport à $\mathbf{v}_1$ peut être quelconque. Bien qu'après l'impact la vitesse de l'électron $\mathbf{v}_1'$ est influencée légèrement par la vitesse de la molécule, cette influence est faible; la direction de la vitesse après l'impact dépend essentiellement du paramètre de choc et reste presque la même que dans la diffusion sur une molécule fixe. La direction de $\mathbf{v}_2$ étant arbitraire, cela signifie qu'après le moyennage le premier terme se réduit à zéro. La moyenne de $\delta\varepsilon_1$ est donc déterminée par le deuxième terme et peut être

eprésentée par l'expression suivante :

$$\delta\varepsilon_1 = \frac{m_1^2}{m_1+m_2}\mathbf{v}_1(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1') \simeq \frac{m_1^2}{m_2}(v_1^2-\mathbf{v}_1\mathbf{v}_1') \simeq$$

$$\simeq \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2}(1-\cos\theta) = 2\frac{m_1}{m_2}\varepsilon_1(1-\cos\theta), \qquad (80.14)$$

où ε_1 est l'énergie de l'électron avant la collision et θ l'angle proche de l'angle de diffusion, du fait que les vitesses $\mathbf{v}_1$ et $\mathbf{v}_1'$ sont voisines de $\mathbf{v}_r$ et $\mathbf{v}_r'$.

Considérons maintenant le carré de $\delta\varepsilon_1$:

$$\delta\varepsilon_1^2 = \left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)^2[\mathbf{v}_2(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1')]^2 +$$

$$+ 2\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\mathbf{v}_2(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1')\frac{2m_1}{m_2}\varepsilon_1(1-\cos\theta) + 4\frac{m_1^2}{m_2^2}\varepsilon_1^2(1-\cos\theta)^2. \qquad (80.15)$$

En vertu du caractère arbitraire des directions de $\mathbf{v}_2$, le terme du milieu, dont on prend la moyenne, s'annule et on peut ne pas en tenir compte. Le dernier terme est de m_1/m_2 fois plus petit que (80.14). Le premier terme est du même ordre en m_1/m_2 que (80.14). En effet,

$$\left(\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)^2[\mathbf{v}_2(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1')]^2 \simeq m_1^2v_{2\xi}^2(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1')^2,$$

où $v_{2\xi}$ est la projection de v sur la direction de $\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1'$. En vertu de la distribution de Maxweil la moyenne du carré de la projection de la vitesse de la molécule est

$$\langle v_{2\xi}^2\rangle = kT/m_2.$$

Ensuite,

$$(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_1')^2 = v_1^2+v_1'^2-2\mathbf{v}_1\mathbf{v}_1' = 2v_1^2-2\mathbf{v}_1\mathbf{v}_1' = 2v_1^2(1-\cos\theta).$$

La moyenne du premier terme dans (80.15) est donc

$$\frac{m_1^2}{m_2}kT2v_1^2(1-\cos\theta) = 4\frac{m_1}{m_2}kT\varepsilon_1(1-\cos\theta).$$

i.e. elle est du même ordre en m_1/m_2 que (80.14). Ainsi

$$\langle\delta\varepsilon_1^2\rangle = 4\frac{m_1}{m_2}kT\varepsilon_1(1-\cos\theta) \qquad (80.16)$$

et, donc, les valeurs de $\delta\varepsilon_1$ et $\delta\varepsilon_1^2$ moyennées sur les directions des vitesses des molécules sont les quantités du même ordre en m_1/m_2. Ceci est très important pour les calculs approchés ultérieurs, rendant évidente la nécessité de tenir simultanément compte des termes $\delta\varepsilon_1$ et $\delta\varepsilon_1^2$.

Reprenons maintenant l'équation (80.8). (80.13) montre que $\delta\varepsilon_1$ dépend de $\mathbf{v}_1$ et de l'angle de diffusion qui détermine la vitesse $\mathbf{v}_1'$. Il est donc raisonnable d'intégrer d'abord sur ε_1 et ensuite sur les autres variables :

$$\int_0^{\varepsilon_1}\left(\frac{\partial f_{10}}{\partial t}\right)_{\text{col}}g(\varepsilon_1')\,d\varepsilon_1' = \int f_2\,d\Omega_2\int_{\varepsilon_1-\delta\varepsilon_1}^{\varepsilon_1}ds_0 f_{10}(\varepsilon_1')\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,g(\varepsilon_1')\,d\varepsilon_1'. \qquad (80.17)$$

L'intégrale

$$\int_{\varepsilon_1-\delta\varepsilon_1}^{\varepsilon_1}ds_0 f_{10}(\varepsilon_1')\,|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|\,g(\varepsilon_1')\,d\varepsilon_1' \qquad (80.18)$$

peut être calculée de façon approchée, si on utilise le fait que l'intervalle d'intégration de $\delta\varepsilon_1$ est de m_1/m_2 fois plus petit devant l'énergie moyenne de l'électron ε_1. Négligeons également $\mathbf{v}_2$ dans $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$. Il faut développer la fonction de distribution des électrons $f_{10}(\varepsilon_1')$ en série suivant l'écart de l'énergie par rapport à ε_1 et se borner à deux termes:

$$f_{10}(\varepsilon_1') = f_{10}(\varepsilon_1) + (\varepsilon_1' - \varepsilon_1)\frac{\partial f_{10}}{\partial \varepsilon_1}. \tag{80.19}$$

En effet, après l'intégration sur ε_1' les termes suivants du développement donneront les grandeurs d'ordre $\delta\varepsilon_1^3$ et plus élevé qui peuvent être négligées par rapport aux termes proportionnels à $\delta\varepsilon_1$ et $\delta\varepsilon_1^2$.

Ainsi, en portant (80.19) dans (80.18), on obtient

$$\int\limits_{\varepsilon_1-\delta\varepsilon_1}^{\varepsilon_1} ds_0 f_{10}(\varepsilon_1)\, v_1 g(\varepsilon_1')\, d\varepsilon_1' + \int\limits_{\varepsilon_1-\delta\varepsilon_1}^{\varepsilon_1} ds_0 \frac{df_{10}}{d\varepsilon_1}(\varepsilon_1' - \varepsilon_1)\, v_1 g(\varepsilon_1')\, d\varepsilon_1' =$$

$$= ds_0 f_{10}(\varepsilon_1)\, v_1 g(\varepsilon_1)\, \delta\varepsilon_1 - ds_0 \frac{df_{10}}{d\varepsilon_1} v_1 g(\varepsilon_1)\frac{\delta\varepsilon_1^2}{2},$$

où l'on prend une certaine valeur moyenne pour l'intervalle $\delta\varepsilon_1$ de la grandeur $ds_0 v_1 g(\varepsilon_1')$. L'intervalle d'intégration $\delta\varepsilon_1$ étant petit devant l'énergie moyenne, cette application du théorème de la moyenne à la transformation de l'intégrale intervient peu dans le résultat définitif. Maintenant l'intégrale initiale (80.11) devient

$$\int\limits_0^{\varepsilon_1} \left(\frac{\partial f_{10}}{\partial t}\right)_{\text{col}} g(\varepsilon_1')\, d\varepsilon_1' = f_{10}(\varepsilon_1)\, g(\varepsilon_1)\, v_1 \int \delta\varepsilon_1\, ds_0 f_2\, d\Omega_2 -$$

$$- \frac{df_{10}}{d\varepsilon_1}\frac{1}{2} g(\varepsilon_1)\, v_1 \int \delta\varepsilon_1^2\, ds_0 f_2\, d\Omega_2. \tag{80.20}$$

L'intégration sur $d\Omega_2$ correspond au calcul de la moyenne prise sur toutes les directions de $\mathbf{v}_2$ et au calcul des moyennes de la fonction de v_2 multipliées de plus par le nombre de molécules. Ainsi,

$$\int \delta\varepsilon_1\, ds_0 f_2\, d\Omega_2 = 2\frac{m_1}{m_2} n_2 \varepsilon_1 \int (1 - \cos\theta)\, ds_0 = \frac{2m_1}{m_2} n_2 \langle s_0\rangle \varepsilon_1$$

et

$$\int \delta\varepsilon_1^2\, ds_0 f_2\, d\Omega_2 = 4\frac{m_1}{m_2} kT\varepsilon_1 \int (1 - \cos\theta)\, ds_0 = \frac{4m_1}{m_2} n_2 \langle s_0\rangle kT\varepsilon_1.$$

Nous avons utilisé ici les égalités (80.14) et (80.16), ainsi que la définition de la section efficace de diffusion (75.14). $\langle s_0\rangle$ désigne la section de diffusion moyenne pour l'intervalle $\delta\varepsilon_1$. Elle ne se distingue pratiquement pas de s_0. Ceci achève le calcul de l'intégrale (80.17).

En égalant l'intégrale calculée à l'expression (80.9), on obtient l'équation pour la fonction f_{10}:

$$4\sqrt{2\pi} m_1^{1/2}\frac{2}{3}\varepsilon_1^{3/2}\tau\frac{df_{10}}{d\varepsilon_1} e^2E^2 =$$

$$= 4\sqrt{2\pi} m_1^{3/2}\varepsilon_1^{1/2} n_2 \langle s_0\rangle v_1\varepsilon_1 \frac{2m_1}{m_2}\left(f_{10} - kT\frac{df_{10}}{d\varepsilon_1}\right).$$

Après la réduction des facteurs communs et la prise en compte de ce que $n_2 \langle s_0 \rangle v_1 = 1/\tau$, on obtient l'équation différentielle

$$f_{10} = \left(kT + \frac{m_2}{3m_1^2} \tau^2 e^2 E^2 \right) \frac{df_{10}}{d\varepsilon_1}, \tag{80.21}$$

résolue simplement par séparation des variables. La substitution directe permet d'établir que la fonction de distribution cherchée est de la forme

$$f_{10} = Ce^{-\int_0^{\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon_1'}{kT + (m_2/m_1^2)(\tau^2 e^2 E^2/3)}}. \tag{80.22}$$

La constante C est déterminée comme toujours par la condition de normalisation

$$\int_0^\infty f_{10} g(\varepsilon_1)\, d\varepsilon_1 = n_1,$$

où n_1 est la concentration des électrons.

Ainsi, *en tenant compte de l'échauffement des électrons par un champ électrique permanent, la fonction de distribution des électrons suivant les vitesses s'écrit*

$$f_1 = f_{10} + \Delta f_1,$$

où f_{10} est la partie isotrope de la fonction de distribution déterminée par l'expression (80.22) *et Δf_1 la correction à cette fonction, qui peut être prise sous la forme* (80.4); *à titre de f_{10} on porte la fonction isotrope* (80.22).

Si

$$\frac{m_2}{m_1^2} \frac{\tau^2 e^2 E^2}{3} = \frac{m_2}{m_1} \frac{\lambda^2 e^2 E^2}{6\varepsilon_1} \ll kT, \tag{80.23}$$

(80.22) conduit à la fonction de distribution de Maxwell

$$f_{10} = Ce^{-\int_0^{\varepsilon} d\varepsilon/(kT)} = Ce^{-\varepsilon/(kT)}.$$

L'énergie moyenne des électrons étant dans ce cas égale à $^3/_2 kT$, (80.23) entraîne que l'échauffement du gaz électronique commence pour les champs électriques vérifiant la condition

$$\frac{m_2}{m_1} \frac{\lambda^2 e^2 E^2}{9kT} \simeq kT$$

ou

$$\lambda eE \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \approx 3kT. \tag{80.24}$$

Dans les gaz où le libre parcours peut être grand et par suite de la conductivité relativement faible l'intensité du champ électrique est grande elle aussi, la condition d'échauffement est observée sans

peine. Dans les métaux la conductibilité est très élevée et il est pratiquement impossible d'atteindre l'intensité du champ électrique à laquelle l'énergie moyenne des électrons dépend sensiblement du champ. Dans les semiconducteurs, sous des conditions convenables, l'échauffement des électrons est possible.

Si le champ électrique est très fort, de sorte que l'inégalité inverse à (80.23) est vérifiée, en négligeant le terme kT on peut obtenir

$$f_{10} = Ce^{-\int_0^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon_1}{(m_2/m_1)(\lambda^2 e^2 E^2/6\varepsilon_1)}}.$$

La forme de la fonction de distribution dépend de la nature de la dépendance du libre parcours avec l'énergie. Ainsi, dans la diffusion sur les molécules neutres, lorsqu'on peut admettre que le libre parcours ne dépend pas de l'énergie, on obtient la *distribution de Druyvesteyn*

$$f_{10} = Ce^{-3\varepsilon_1^2/[(m_2 m_1)\lambda^2 e^2 E^2]}$$

qui se distingue sensiblement de celle de Maxwell. Un autre exemple est donné par les problèmes à ce chapitre.

Nous terminons ici l'exposé de la question sur les fonctions de distribution hors d'équilibre, bien que l'exemple envisagé n'épuise pas, et de loin, tous les cas qui se présentent dans la pratique. Le comportement des électrons dans un champ électrique HF, l'influence du champ magnétique, la prise en compte des chocs inélastiques, autant d'exemples des problèmes explorés depuis de nombreuses années et dont l'étude se poursuit encore. Leur examen déborde toutefois le cadre de notre ouvrage.

Problèmes du chapitre 13

1. Montrer que le principe du bilan détaillé et la forme du terme des collisions (76.11) qui tient compte du principe de Pauli conduisent à la distribution de Fermi-Dirac.

Solution. Le principe du bilan détaillé implique qu'à l'état d'équilibre l'intégrand de (76.11) s'annule. On en tire

$$f_1 [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1'] f_2 = f_1' [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1] f_2'$$

ou

$$\frac{f_1}{1 - (2\pi\hbar)^3 f_1} f_2 = \frac{f_1'}{1 - (2\pi\hbar)^3 f_1'} f_2'.$$

Ici f_2 est la fonction de distribution de Maxwell, i.e.

$$f_2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{(\mu - \varepsilon_2)/(kT)}.$$

Si

$$\frac{(2\pi\hbar)^3 f_1}{1 - (2\pi\hbar)^3 f_1} = e^{(\mu - \varepsilon_1)/(kT)},$$

où ε_1 est l'énergie de l'électron avant la collision, le bilan détaillé est observé sous la condition que

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_1' + \varepsilon_2'.$$

En calculant f_1 à partir de l'équation précédente, on obtient

$$f_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(\varepsilon_1 - \mu)/(kT)} + 1},$$

ce qu'il fallait démontrer.

2. Quelle doit être la relation entre le temps de relaxation et l'énergie pour que la fonction de distribution hors d'équilibre f_{10} reste maxwellienne? Quelle est la température effective de cette distribution?

Solution. (80.22) montre que pour $\tau = \text{const}$ on obtient la distribution maxwellienne avec la température effective

$$T_{\text{eff}} = T + m_2\tau^2 e^2 E^2/(3m_1^2 k).$$

CHAPITRE 14

FLUCTUATIONS

§ 81. Intérêt des fluctuations

Les caractéristiques étudiées en physique statistique telles que l'énergie interne ou la pression, s'obtiennent en prenant la moyenne des grandeurs mécaniques correspondantes relatives au système de particules étudié. Le nombre de particules dans le système étant ordinairement très grand, les valeurs obtenues empiriquement sont proches de leurs espérances mathématiques (leurs moyennes). Cependant, dans certains cas, les écarts désordonnés par rapport à la moyenne deviennent importants; ils portent le nom de *fluctuations*. Il est d'usage de caractériser la valeur des fluctuations par la dispersion, i.e. par la déviation quadratique moyenne d'une variable aléatoire par rapport à son espérance mathématique. Ainsi, si on considère l'énergie d'un système de particules, ses fluctuations sont définies par la quantité

$$\langle \Delta \mathscr{E}^2 \rangle = \langle (\mathscr{E} - U)^2 \rangle,$$

où U est l'énergie interne, i.e. l'espérance mathématique de l'énergie du système. Nous avons envisagé déjà dans ce qui précède des exemples de fluctuations. Ainsi, nous avons étudié au § 13 les écarts aléatoires du nombre de particules dans un volume par rapport à sa valeur moyenne et au § 34 les oscillations aléatoires de l'indicateur d'une balance à ressort, ainsi que de l'intensité dans un condensateur couplé à un circuit oscillant.

Dans les cas courants les fluctuations sont faibles, ce qui a été noté aux §§ 13 et 34, et on peut les négliger; pourtant, en physique et en technique il existe un domaine important où elles jouent un

rôle déterminant. Il s'agit, notamment, des mesures de précision et de la technique des communications. L'amélioration de la sensibilité des appareils de mesure et des récepteurs a fait que dans tout une série de cas on a atteint des limites définies par les fluctuations. Explicitons ce qui vient d'être dit par un exemple concret.

Pour la mesure de la puissance du rayonnement dans les domaines visible et infrarouge du spectre, on recourt souvent aux récepteurs calorimétriques. Le principe de leur fonctionnement consiste à diriger le rayonnement mesuré sur une petite aire noircie qui l'absorbe et s'échauffe. L'élévation de la température proportionnelle à la puissance incidente est mesurée par un thermocouple sensible réuni à cette aire, ou d'une autre façon quelconque. La sensibilité limite de tels récepteurs est définie par les fluctuations de la tension de sortie de l'appareil, car le signal reçu dont la valeur est inférieure à celle des fluctuations ne peut être identifié sur le fond des sauts désordonnés de la tension de sortie.

Les fluctuations de la tension, ou autrement dit, les bruits, ont à l'origine des causes diverses. Lorsque la mesure de la surchauffe est assurée par un thermocouple, une résistance déterminée de ce dernier fait que dans le circuit électrique qu'il constitue avec l'appareil de mesure apparaît un signal aléatoire conditionné par l'agitation thermique des électrons et la fluctuation de leur nombre. Ce type de bruits est examiné au § 85. En plus du bruit électrique, il convient de retenir que l'aire de réception qui doit être très petite et légère pour élever la sensibilité, échange incessamment de l'énergie avec le milieu ambiant. Ceci produit des variations aléatoires de la température de l'aire, que le thermocouple transforme en un signal électrique aléatoire. Les fluctuations de la température, ainsi que celles de toute une série d'autres grandeurs thermodynamiques, sont examinées aux §§ 83, 84. Enfin, il convient de prendre en considération que l'aire de réception enregistre le rayonnement incident sur un fond conditionné par le rayonnement des émetteurs qui se trouvent dans le champ de vision du récepteur. La puissance du rayonnement ambiant subit des fluctuations continues et apporte sa contribution à la tension de bruit.

Les fluctuations peuvent être divisées par convention en celles qui se produisent dans des systèmes d'équilibre, et en celles qui se manifestent lorsque le système s'écarte de la position d'équilibre. Généralement ce sont les premières qui sont les plus importantes, les écarts de l'équilibre qui se présentent ordinairement étant petits. En étudiant les fluctuations dans les systèmes d'équilibre, on peut utiliser la distribution de Gibbs, ce qui permet de dresser la théorie complète du phénomène. L'exemple des fluctuations qui se manifestent dans un système hors d'équilibre peut être fourni par les bruits de grenaille qui apparaissent lors du passage du courant électrique. Ils sont décrits au § 85.

§ 82. Fluctuations du nombre de particules et du volume

Appliquons la distribution de Gibbs au calcul des fluctuations du nombre de particules se trouvant dans un volume déterminé. On obtient alors la relation générale, dont on tire, en particulier, pour un gaz parfait classique le résultat donné au § 13, mais qui est également respectée pour d'autres systèmes (tels que gaz de Bose ou gaz de Fermi).

En dérivant au § 54 la condition de normalisation pour la distribution grand-canonique de Gibbs par rapport à μ, on a obtenu la condition (54.10) déterminant le nombre moyen de particules contenues dans le système. Cette condition peut s'écrire sous la forme

$$\sum_{\nu_N} \left(\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} + N\right) e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0. \tag{82.1}$$

Pour obtenir l'espérance mathématique du carré du nombre de particules dérivons-le encore une fois par rapport au même paramètre. On obtient alors

$$\sum_{\nu_N} \left[\frac{\partial^2\Omega^*}{\partial\mu^2} + \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} + N\right)^2\right] e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0. \tag{82.2}$$

En ouvrant les parenthèses on trouve

$$\sum_{\nu_N} \left[\frac{\partial^2\Omega^*}{\partial\mu^2} + \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}\right)^2 + \frac{2}{kT}\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}N + \frac{1}{kT}N^2\right] e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0$$

ou

$$\frac{\partial^2\Omega^*}{\partial\mu^2}\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \frac{1}{kT}\left(\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}\right)^2 \times$$

$$\times \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} +$$

$$+ \frac{2}{kT}\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}\sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \frac{1}{kT}\sum_{\nu_N} N^2 e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0.$$

L'utilisation de la condition de normalisation et du calcul des moyennes

$$\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathscr{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 1,$$

$$\sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = \langle N \rangle,$$

$$\sum_{\nu_N} N^2 e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = \langle N^2 \rangle$$

permet de mettre la relation mentionnée sous la forme

$$\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{2}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \langle N \rangle + \frac{1}{kT} \langle N^2 \rangle = 0.$$

Etant donné que

$$\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = - \langle N \rangle, \tag{82.3}$$

le résultat obtenu se réduit à

$$\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} [\langle N \rangle^2 - 2 \langle N \rangle^2 + \langle N^2 \rangle] = 0$$

ou après la réduction des termes semblables et la multiplication par kT

$$kT \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) = 0.$$

Comme la dispersion est égale par définition à $\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$, il vient

$$\langle \Delta N^2 \rangle = - kT \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} \tag{82.4}$$

ou, si on prend en considération (82.3),

$$\langle \Delta N^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \tag{82.5}$$

Ainsi, *la distribution de Gibbs pour la valeur des fluctuations du nombre moyen de particules conduit aux formules* (82.4) *et* (82.5). *En portant dans* (82.4) *telle ou telle expression du potentiel oméga on peut trouver la dispersion du nombre de particules dans le système.*

D'après (62.8) et (62.10) on a pour le gaz parfait classique

$$\Omega^* = - \frac{4\pi (kT)^{5/2}}{(2\pi\hbar)^3} (2m_0)^{3/2} V e^{\mu/(kT)},$$

i.e.

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \frac{4\pi (kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} (2m_0)^{3/2} V e^{\mu/(kT)}$$

et

$$\langle \Delta N^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N \rangle. \tag{82.6}$$

Au § 13 ce résultat a été obtenu par une méthode plus directe. (82.6) rend clair que la valeur relative de la fluctuation, i.e. le quotient de la racine carrée de la dispersion par le nombre moyen de particules, est

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta N^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.$$

Puisque le nombre de particules qui se présentent dans des systèmes réels est extrêmement grand, les fluctuations ne sont pas en général perceptibles et il suffit seulement de connaître le nombre moyen de particules. Toutefois, lors des mesures très précises dans de petits systèmes les fluctuations interviennent et limitent dans une certaine mesure la précision.

Considérons maintenant le gaz de bosons et calculons la dispersion du nombre de particlues à l'état donné i. D'après (56.5)

$$\Omega_i^* = kT \ln (1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}). \tag{82.7}$$

Ensuite, on a

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1} \tag{82.8}$$

(distribution de Bose-Einstein). La formule générale (82.5) implique

$$\langle \Delta n_i^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial T} = \frac{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)}}{(e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2}.$$

Il est commode de transformer cette égalité de la façon suivante:

$$\langle \Delta n_i^2 \rangle = \frac{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1 + 1}{(e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1} + \frac{1}{(e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2} =$$

$$= \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2, \tag{82.9}$$

où on a utilisé l'expression (82.8). Cette formule diffère de la formule classique, mais pour de grands μ négatifs, lorsque le nombre moyen de particules à l'état donné $\langle n_i \rangle$ est très petit, $\langle n_i \rangle^2$ peut être négligé devant $\langle n_i \rangle$ et on obtient alors le résultat classique.

La dispersion du nombre total de particules du système peut s'obtenir d'une façon parfaitement analogue en partant de l'expression (56.6) pour le potentiel oméga

$$\Omega^* = kT \sum_i \ln (1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}). \tag{82.10}$$

Comme toute la différence entre (82.7) et (82.10) consiste dans le fait que dans le dernier cas la sommation porte sur tous les états i, le résultat final est naturellement de la forme

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle). \tag{82.11}$$

Ainsi, la dispersion du nombre total de bosons est égale à la somme des dispersions du nombre de particules dans chaque état i. Ceci témoigne de l'indépendance du nombre de particules dans des états différents.

Après le passage de la somme à l'intégrale, la dernière expression se met sous la forme

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \int \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle) g_\varepsilon \, d\varepsilon = \int \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}-1)^2} g_\varepsilon \, d\varepsilon,$$

où on a encore utilisé l'équation (82.9).

En adoptant $\mu = 0$, $\varepsilon = \hbar\omega$, en utilisant (57.5) et en prenant en considération deux polarisations possibles, on peut écrire pour les photons

$$\langle \Delta N^2 \rangle = 2 \int \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)}-1)^2} \frac{4\pi\omega^2 \, d\omega}{(2\pi c)^3} V.$$

Si on enregistre toutes les fréquences, la limite d'intégration inférieure est nulle et la limite supérieure est infinie; alors,

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{8\pi (kT)^3}{(2\pi c)^3 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{e^x x^2 \, dx}{(e^x - 1)^2},$$

où on a introduit la variable d'intégration sans dimension $x = \hbar\omega/(kT)$. Etant donné que *)

$$\int_0^\infty \frac{e^x x^2 \, dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^2}{3},$$

on obtient finalement

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V.$$

D'une façon analogue on peut calculer la dispersion pour les fermions. En utilisant les expressions (61.2) et (61.3)

$$\Omega_i^* = -kT \ln (1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}); \quad \Omega^* = \sum_i \Omega_i^*,$$

---

*) $$\int_0^\infty \frac{x^2 e^x \, dx}{(e^x-1)^2} = \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^2 \, dx}{(1-e^{-x})^2} = \int_0^\infty x^2 e^{-x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \ldots) \, dx =$$

$$= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty n x^2 e^{-nx} \, dx = 2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} = 2 \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{3}.$$

La valeur de la somme $\sum_{n=0}^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$ est donnée, par exemple, dans [12].

on aboutit aux relations

$$\langle \Delta n_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle), \qquad (82.12)$$
$$\langle \Delta N^2 \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle).$$

Après le passage à l'intégrale la dernière égalité se présente sous la forme

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}-1)^2} g_\varepsilon \, d\varepsilon.$$

Le problème des fluctuations du nombre de particules dans un volume donné est étroitement lié au problème des fluctuations du volume pour un nombre de particules donné. En effet, examinons pour être concret le gaz confiné dans un récipient (fig. 14.1) qui constitue un système à nombre de particules donné. Supposons qu'à la suite d'une fluctuation tout le gaz s'est rassemblé dans la partie A du récipient de façon que la partie B ne contient plus de molécules. Cet événement peut être interprété d'une autre façon. Supposons que nous considérons un système qui est le gaz contenu dans la partie A du récipient. La fluctuation consiste alors en ce que le nombre de particules contenues dans A a augmenté de ΔN. Il est évident que pour les fluctuations qui ne sont pas trop petites, lorsque la partie B contient beaucoup de particules, on a

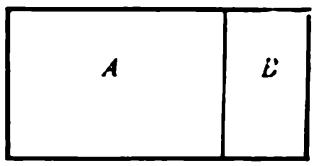


Fig. 14.1

$$\Delta N = \frac{\Delta V}{V} N, \qquad (82.13)$$

où N est le nombre total de particules contenues dans le récipient, V son volume, ΔV le volume de la partie B. En élevant l'égalité précédente au carré et prenant la moyenne, on obtient

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \langle \Delta N^2 \rangle \frac{1}{(N/V)^2},$$

où la relation N/V, égale aussi à la dérivée $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V}\right)_T$, est la densité moyenne des particules. Si on substitue $\langle \Delta N^2 \rangle$ tiré de (82.5) dans la relation précédente il vient

$$\langle \Delta V^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \Big/ \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V}\right)_T^2. \qquad (82.14)$$

Les transformations ultérieures ont pour but de présenter cette formule sous une forme plus simple.

A la température constante, la pression est fonction seulement de μ, le potentiel oméga étant proportionnel au volume et la pres-

sion étant déterminée par la dérivée $\frac{\partial\Omega^+}{\partial V}$. Ceci fait qu'on peut écrire

$$\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}=\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_T.$$

Puisqu'on vérifie l'identité suivante:

$$\frac{\partial P}{\partial\mu}=\frac{\partial}{\partial\mu}\left(-\frac{\partial\Omega^*}{\partial V}\right)=-\frac{\partial^2\Omega^*}{\partial\mu\,\partial V}=\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu}\right)=\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V},$$

(82.14) devient

$$\langle\Delta V^2\rangle=kT\left[\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial P}\right)_{T,V}\Big/\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,\mu}\right]=$$

$$=kT\left[\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial P}\right)_{T,V}\Big/\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,P}\right].$$

Pour un système à nombre de particules constant et à température constante

$$\mathrm{d}\langle N\rangle=\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_P\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial P}\right)_V\mathrm{d}P=0$$

et donc

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial P}\right)_{V,T}\Big/\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{P,T}=-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\langle N\rangle,T}.$$

Si on porte cette expression dans la formule de $\langle\Delta V^2\rangle$, alors, sous la condition d'une température constante, on obtient pour la fluctuation du volume dans un système à nombre de particules constant

$$\langle\Delta V^2\rangle=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\langle N\rangle,T}. \tag{82.15}$$

Il convient de souligner que l'expression (82.15) concerne les fluctuations assez grandes, par rapport auxquelles l'hypothèse (82.13) est justifiée. Le système fluctuant doit également être assez grand (contenir un assez grand nombre de particules) pour qu'il y ait un sens de lui appliquer les relations thermodynamiques utilisées lors du passage de (82.14) à (82.15).

§ 83. Fluctuations de l'énergie et de la température

Considérons les fluctuations de l'énergie dans un système à nombre de particules fixe, confiné dans un volume déterminé V. Par définition de l'énergie interne et en tenant compte de la condition de normalisation (cf. (53.2) et (53.3)), on peut écrire

$$\sum_{\nu_N}\mathrm{e}^{(\Omega^*-\mathscr{E}_{\nu_N}+\mu N)/(kT)}(\mathscr{E}_{\nu_N}-U)=0. \tag{83.1}$$

Supposons que le nombre de particules contenues dans le système est constant, i.e. $N=\langle N\rangle$; alors, il est commode d'introduire l'éner-

gie libre (cf. (54.17))

$$F^* = \Omega^* + \mu \langle N \rangle.$$

La relation (83.1) devient

$$\sum_{\nu} (\mathscr{E}_\nu - U)\, e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} = 0. \tag{83.2}$$

Pour calculer la déviation quadratique moyenne de l'énergie par rapport à la valeur d'équilibre, i.e. $\langle (\mathscr{E}_\nu - U)^2 \rangle$ on peut dériver (83.2) par rapport à la température. Alors, on obtient

$$\sum_{\nu} (\mathscr{E}_\nu - U) \left[\frac{\partial F^*}{\partial T} \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT^2} (F^* - \mathscr{E}_\nu) \right] e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} -$$

$$- \frac{\partial U}{\partial T} \sum_{\nu} e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} = 0. \tag{83.3}$$

Puisque d'après (54.20)

$$\frac{\partial F^*}{\partial T} = \frac{\partial \Omega^*}{\partial T},$$

l'équation de Gibbs-Helmholtz (54.11) entraîne

$$T \frac{\partial F^*}{\partial T} - F^* = T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - (\Omega^* + \mu \langle N \rangle) = -U$$

et par conséquent (83.3) conduit à l'équation

$$\sum_{\nu} \frac{1}{kT^2} (\mathscr{E}_\nu - U)^2 e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)} - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0. \tag{83.4}$$

Etant donné que

$$\langle \Delta \mathscr{E}_\nu^2 \rangle = \langle (\mathscr{E}_\nu - U)^2 \rangle = \sum_{\nu} (\mathscr{E}_\nu - U)^2 e^{(F^* - \mathscr{E}_\nu)/(kT)},$$

la dispersion de l'énergie se calcule d'après la relation simple suivante:

$$\langle \Delta \mathscr{E}_\nu^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \tag{83.5}$$

Etant donné que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V,$$

où C_V est la capacité calorifique du système à volume constant, (83.5) peut s'écrire

$$\langle \Delta \mathscr{E}_\nu^2 \rangle = kT^2 C_V. \tag{83.6}$$

Les formules (83.5) *et* (83.6) *sont justement les relations principales qui déterminent la valeur des fluctuations de l'énergie dans un système à nombre de particules constant considéré à volume constant.*

Si le système est considéré à volume constant et si le nombre de ses particules est constant, du point de vue macroscopique la variation de l'énergie interne est liée à la variation de la température du système. Ceci fait que les fluctuations de température peuvent se calculer d'après (83.6). En effet,

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T = C_V \cdot \Delta T, \tag{83.7}$$

donc, on adopte

$$\langle \Delta \mathscr{E}_V^2 \rangle = C_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle.$$

La comparaison de cette expression avec (83.6) montre que

$$\langle \Delta T^2 \rangle = kT^2/C_V. \tag{83.8}$$

Considérons le sens de la dernière relation. Dans la théorie de Gibbs la température figure comme un paramètre constant caractérisant en fin de compte le thermostat; il semble donc qu'il ne convient pas de parler des fluctuations de température. Cependant, pour la mesure de la température il faut envisager comme thermostat la partie du corps en contact avec l'appareil de mesure. L'inertie de ce dernier, i.e. le temps qu'il faut pour que les lecteurs se stabilisent, détermine en même temps le volume de la partie du corps où, pendant ce même temps, s'établit l'équilibre thermique. Par capacité calorifique figurant dans (83.8), sous condition que pour le thermomètre lui-même elle est négligeable, il faut entendre justement la capacité calorifique de cette partie. Si la constante de temps de l'appareil de mesure est telle que l'équilibre thermique ait le temps de s'établir dans le corps tout entier, les lectures de l'appareil caractérisent les fluctuations de température de ce corps.

§ 84. Fluctuations d'autres grandeurs thermodynamiques

Les expressions de $\langle \Delta V^2 \rangle$ et $\langle \Delta T^2 \rangle$ obtenues dans les deux paragraphes précédents permettent de considérer les fluctuations de toutes les grandeurs thermodynamiques ayant lieu dans les systèmes dont le nombre de particules est constant.

Notons au préalable que les fluctuations de volume et de température dans le sens envisagé plus haut sont statistiquement indépendantes. Ceci résulte de ce que les fluctuations de volume étaient examinées à température constante et étaient au fond conditionnées par la fluctuation du nombre de particules, alors que les fluctuations de température étaient examinées à volume constant et à nombre de particules constant, i.e. n'étaient liées d'aucune façon aux fluctua-

tions du nombre de particules. Si on compose le produit $\Delta V \Delta T$ et calcule sa moyenne, en vertu de l'indépendance de ΔV et ΔT, ce calcul peut se faire indépendamment d'abord par rapport à ΔV, puis par rapport à ΔT. Ainsi,

$$\langle \Delta V \, \Delta T \rangle = \langle \Delta V \rangle \langle \Delta T \rangle.$$

La moyenne de la fluctuation de volume, aussi bien que celle de la fluctuation de température, étant nulle, il vient

$$\langle \Delta V \, \Delta T \rangle = 0. \tag{84.1}$$

Considérons le procédé général de calcul de la valeur des fluctuations sur l'exemple de la fluctuation de pression. En se bornant, comme dans ce qui précède, à l'examen des fluctuations dans des systèmes petits, mais macroscopiques qui sont les seuls à justifier l'introduction de la notion de pression, on peut admettre que la variation de pression, le nombre de particules étant constant, est une conséquence de la variation de volume et de température:

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T.$$

En élevant cette relation au carré et en prenant la moyenne, on trouve

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \langle \Delta V^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \langle \Delta V \, \Delta T \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle$$

ou, compte tenu de l'indépendance statistique des fluctuations de volume et de température,

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^2 \langle \Delta V^2 \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \langle \Delta T^2 \rangle.$$

Les expressions de $\langle \Delta V^2 \rangle$ et $\langle \Delta T^2 \rangle$ ont été obtenues précédemment de sorte qu'après les avoir porté dans la dernière égalité, on obtient

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V^2 \left[-kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V} =$$

$$= kT \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \frac{T}{C_V} \right]. \tag{84.2}$$

Par des transformations quelque peu volumineuses, que nous ne reproduirons pas, nous pouvons montrer que (84.2) est équivalent à l'égalité

$$\langle \Delta P^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S,$$

où $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ est la dérivée de la pression par rapport au volume à entropie constante, i.e. dans un processus adiabatique.

A titre de deuxième exemple considérons les moyennes du produit des fluctuations du volume et de la pression. Etant donné que

$$\Delta V\,\Delta P=\Delta V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Delta V+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta T\right]=$$

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\Delta V^2+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\Delta V\,\Delta T,$$

après le calcul de la moyenne, compte tenu de (84.1), on obtient

$$\langle\Delta P\,\Delta V\rangle=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\langle\Delta V^2\rangle,$$

ou après la substitution de $\langle\Delta V^2\rangle$

$$\langle\Delta P\,\Delta V\rangle=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(-kT)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-kT.$$

Ainsi, les fluctuations de la pression et du volume sont indépendantes. La relation mentionnée montre que puisque le deuxième membre est négatif, l'accroissement du volume s'accompagne en moyenne d'une diminution de la pression, et inversement.

D'une façon analogue on peut montrer que les fluctuations de la pression et de la température sont interdépendantes:

$$\langle\Delta P\Delta T\rangle=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\langle\Delta V\,\Delta T\rangle+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\langle\Delta T^2\rangle=$$

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\langle\Delta T^2\rangle=\frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Ces exemples suffisent évidemment pour pouvoir comprendre la méthode qui est commode pour le calcul des fluctuations des différentes grandeurs thermodynamiques.

§ 85. Courants de bruit

Examinons maintenant la question des courants de bruit qui présente de l'intérêt du point de vue pratique; ces courants déterminent souvent la sensibilité limite des appareils de mesure radiotechniques modernes. Bornons-nous à la version simplifiée de la théorie pour qu'on puisse utiliser un formalisme mathématique simple.

Soit un conducteur de longueur l et de section droite S parcouru par un courant électrique I. On dit que dans ce cas il s'agit d'un *élément de courant* Il. Pour notre étude il est commode de présenter l'élément de courant sous une autre forme. Comme l'intensité de courant est liée à la densité de courant par la relation $I = iS$, et la densité de courant peut à son tour, en vertu des formules (21.14) et (21.2), être mise sous la forme

$$i=-ej=-en\langle v\rangle, \tag{85.1}$$

où n est la concentration des électrons et $\langle v \rangle$ leur vitesse moyenne, on a

$$Il = iSl = iV = -e\langle v \rangle nV = -e\langle v \rangle \langle N \rangle$$

($V = Sl$ est le volume du conducteur, $\langle N \rangle = nV$ le nombre d'électrons dans ce volume).

L'expression obtenue admet l'interprétation physique suivante. L'électron possédant la charge $-e$ et se déplaçant à la vitesse v est un élément de courant $-ev$. L'élément de courant Il est simplement la somme des éléments de courant des électrons isolés. Nous adopterons cette affirmation pour base et admettrons qu'elle est exacte, c'est-à-dire qu'elle est valable non seulement pour les valeurs moyennes, mais aussi pour les valeurs instantanées, de sorte que

$$I(t)\, l = \sum_{\alpha} -ev_{\alpha x},$$

où $v_{\alpha x}$ est la valeur instantanée de la projection de la vitesse de l'électron de numéro α sur la direction du courant (axe des x). La somme est prise sur tous les électrons se trouvant dans le conducteur. La dernière relation pour l'intensité de courant instantanée implique

$$I(t) = -\frac{e}{l} \sum_{\alpha} v_{\alpha x}. \tag{85.2}$$

L'analyse qui suit s'appuyera sur cette équation.

(85.2) entraîne qui le courant est une variable aléatoire et ceci pour deux raisons. D'une part, les vitesses des électrons comportent une composante définie par l'agitation thermique désordonnée. D'autre part, le nombre d'électrons dans le conducteur est également aléatoire, de sorte que le nombre de termes sommés subit des fluctuations.

Calculons la dispersion du courant qui est par définition

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \langle [I(t) - \langle I \rangle]^2 \rangle.$$

En appliquant (85.2), on obtient pour la dispersion

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \left\langle \left[\frac{e}{l} \sum_{\alpha} v_{\alpha x} - \frac{e}{l} \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle. \tag{85.3}$$

Supposons que le conducteur est parcouru par un courant et admettons que la vitesse de l'électron de numéro α peut s'écrire

$$v_{\alpha x} = \langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta v_{\alpha x},$$

où $\langle v_{\alpha x} \rangle$ est la valeur moyenne de la vitesse (différente de zéro, puisqu'il y a circulation du courant) et $\Delta v_{\alpha x}$ la vitesse thermique aléatoire. La moyenne de la vitesse thermique est, naturellement, nulle; d'autre part, les vitesses thermiques des différents électrons

sont indépendantes. En portant la dernière expression dans (85.2), on obtient pour la dispersion du courant

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\sum_\alpha (\langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta v_{\alpha x}) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\sum_\alpha \langle v_{\alpha x} \rangle + \sum_\alpha \Delta v_{\alpha x} - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle .$$

La somme $\sum_\alpha \langle v_{\alpha x} \rangle$ est égale à $\langle v_{\alpha x} \rangle N$, où N est la valeur instantanée du nombre d'électrons. Posons

$$N = \langle N \rangle + \Delta N,$$

de façon que ΔN soit l'écart du nombre d'électrons par rapport à la moyenne. L'expression de la dispersion se met alors sous la forme

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\langle N \rangle \langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta N \langle v_{\alpha x} \rangle + \sum_\alpha \Delta v_{\alpha x} - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle$$

ou après la réduction des termes semblables

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\langle v_{\alpha x} \rangle \Delta N + \sum_\alpha \Delta v_{\alpha x} \right]^2 \right\rangle .$$

Les fluctuations du nombre d'électrons et les fluctuations de la vitesse des électrons sont indépendantes; donc, les moyennes des produits $\Delta v_{\alpha x} \Delta N$ sont nulles. Après avoir élevé au carré et pris la moyenne on peut écrire

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left[\langle v_{\alpha x} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle + \left\langle \left(\sum_\alpha \Delta v_{\alpha x} \right)^2 \right\rangle \right].$$

Si on tient encore compte de l'indépendance des vitesses des différents électrons, en prenant la moyenne sur les vitesses on obtient sans peine

$$\left\langle \left(\sum_\alpha \Delta v_{\alpha x} \right)^2 \right\rangle = \sum_\alpha \langle \Delta v_{\alpha x}^2 \rangle = N \langle \Delta v_{\alpha x}^2 \rangle .$$

Prenons maintenant la moyenne sur le nombre d'électrons; il vient

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{\alpha x} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle + \frac{e^2}{l^2} \langle N \rangle \langle \Delta v_{\alpha x}^2 \rangle . \qquad (85.4)$$

(85.4) montre que la dispersion du courant comporte deux composantes. L'une d'elles est liée aux fluctuations des vitesses des électrons et s'appelle *bruit thermique* ou *bruit de Johnson*. Elle ne dépend pas de l'intensité de courant (de la vitesse du mouvement

orienté) et de ce fait s'observe également lorsque le conducteur n'est pas parcouru par le courant. La deuxième porte le nom de *bruit de grenaille*, ou encore d'*effet de Schottky*. Elle est liée à la fluctuation du nombre d'électrons et ne se manifeste que lorsque le conducteur est parcouru par le courant. On l'appelle parfois bruit de génération-recombinaison, ce qui dépend de la cause qui est à l'origine de la fluctuation du nombre de particules.

Obtenons des expressions plus commodes pour les deux composantes du courant de bruit.

Il s'ensuit de (85.4) que la valeur quadratique moyenne du bruit de grenaille est

$$\langle \Delta I_{\text{gr}}^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{\alpha x} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle. \tag{85.5}$$

Si les électrons forment dans un conducteur un gaz électronique non dégénéré, comme c'est le cas, par exemple, d'un semiconducteur à concentration des électrons pas trop grande, alors, en vertu de (82.6)

$$\langle \Delta N^2 \rangle = nV.$$

En portant cette expression dans (85.5), on peut écrire

$$\langle \Delta I_{\text{gr}}^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{\alpha x} \rangle^2 nV = e \frac{e \langle v_{\alpha x} \rangle n}{l/\langle v_{\alpha x} \rangle} \frac{V}{l}.$$

$V/l = S$ étant la section du conducteur et $l/\langle v_{\alpha x} \rangle = t_0$ le temps de vol, i.e. le temps pendant lequel l'électron passe par le conducteur, on obtient à partir de la dernière relation, compte tenu de (85.1),

$$\langle \Delta I_{\text{gr}}^2 \rangle = e \frac{iS}{t_0} = e \frac{I}{t_0}. \tag{85.6}$$

La composante du bruit due à l'effet Schottky peut être interprétée physiquement de la façon suivante. En se déplaçant dans le conducteur à la vitesse moyenne $\langle v_{\alpha x} \rangle$ chaque électron crée une impulsion de courant d'une durée égale au temps de vol *). Les impulsions de courant des électrons isolés sont aléatoires dans ce sens que l'instant de leur apparition est dû au hasard.

Pour déterminer la réaction des circuits et des appareils couplés au conducteur au bruit de grenaille, il est opportun de passer à la *représentation spectrale*, i.e. de présenter l'impulsion de courant sous la forme de la somme des signaux sinusoïdaux. Cette représentation peut s'obtenir en utilisant le développement de Fourier. La représentation spectrale simplifie l'étude, étant donné que le passage

*) Dans le cas du bruit de génération-recombinaison la durée des impulsions isolées est déterminée non pas tant par le temps de vol que par la durée de vie de l'électron, i.e. par le temps moyen de son existence, qui est en général bien supérieure au temps de vol.

du signal sinusoïdal par le circuit électrique se calcule sans peine, si on connaît la caractéristique fréquentielle du circuit.

La théorie du développement de Fourier enseigne que la densité spectrale $S(\omega)$ de l'impulsion de courant, dont la forme est définie par la fonction $f(t)$, se calcule d'après la formule (cf. [12])

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\, e^{-i\omega t}\, dt.$$

Dans notre cas, ayant en vue la forme rectangulaire de l'impulsion de courant, dont l'amplitude est notée A, et choisissant l'origine du temps au milieu de l'impulsion, on obtient

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-t_0/2}^{+t_0/2} A e^{-i\omega t}\, dt.$$

Le calcul de cette intégrale conduit au résultat suivant:

$$S(\omega) = \frac{A}{2\pi} \frac{[e^{i\omega t_0/2} - e^{-i\omega t_0/2}]}{i\omega} = \frac{A}{2\pi} t_0 \frac{\sin(\omega t_0/2)}{\omega t_0/2}.$$

L'énergie de la composante spectrale de fréquence ω est proportionnelle au carré du module de la densité spectrale à cette fréquence:

$$|S(\omega)|^2 = \frac{A^2 t_0^2}{4\pi^2} \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2}. \qquad (85.7)$$

La courbe de cette fonction est représentée sur la figure 14.2. Elle atteint le maximum à la fréquence nulle et décroît progressivement avec la croissance de la valeur absolue de la fréquence. Avec $\omega = 2\pi/t_0$ la fonction s'annule pour la première fois, après quoi sa valeur est très petite. Pour $\omega = 0$

$$|S(0)|^2 = \frac{A^2 t_0^2}{4\pi^2}.$$

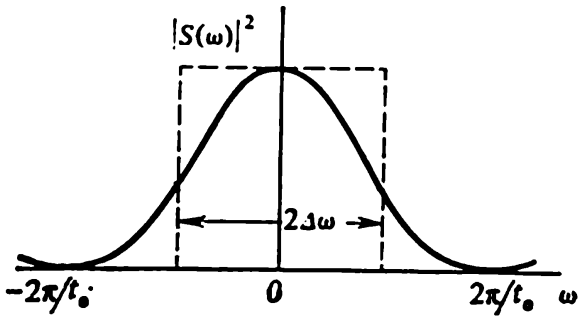


Fig. 14.2

Il est commode d'introduire la notion de bande de fréquences, où le bruit de grenaille est différent de zéro. A cet effet on remplace la fonction réelle $|S(\omega)|^2$ par un rectangle suivant le pointillé de la figure 14.2. La hauteur du rectangle est égale au carré du module de la densité spectrale au maximum $|S(0)|^2$, alors que la largeur est choisie telle que l'aire du rectangle soit égale à l'aire sous la courbe de $|S(\omega)|^2$. La largeur est notée $2\Delta\omega$ du fait que seules les fréquences positives ont un sens physique. Voici l'écriture mathé-

matique de l'égalité des aires:

$$2\Delta\omega|S(0)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |S(\omega)|^2 \, d\omega.$$

Puisque

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |S(\omega)|^2 \, d\omega = |S(0)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2} \, d\omega = |S(0)|^2 \frac{2}{t_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} \, dy,$$

et *)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} \, dy = \pi,$$

il vient

$$2\Delta\omega = 2\pi/t_0.$$

Si au lieu de la fréquence cyclique ω on introduit la fréquence ordinaire f, alors on obtient pour la bande de fréquences où le bruit de grenaille est différent de zéro:

$$\Delta f_{gr} = \frac{1}{2t_0}.$$

Ainsi, le bruit de grenaille a pour expression

$$\langle \Delta I_{gr}^2 \rangle = 2eI\Delta f_{gr}.$$

Il se peut que le dispositif couplé au conducteur producteur de bruits ne réagit pas à toutes les fréquences contenues dans le spectre du bruit de grenaille. S'il laisse passer la bande de fréquences Δf contenue dans la gamme de fréquences à proximité du maximum de sensibilité spectrale, i.e. de fréquences sensiblement inférieures à $f = 1/t_0$ à laquelle la densité spectrale s'annule, le bruit est déterminé par la puissance des composantes spectrales passantes. La puissance du bruit passant par le dispositif qui est proportionnelle au carré de l'intensité de courant, est d'autant plus faible que la puissance totale du bruit de grenaille, que la bande du dispositif Δf est plus petite par rapport à la bande Δf_{gr}. Ainsi, *le bruit de grenaille agissant sur l'appareil couplé au conducteur possède une dispersion*

$$\langle \Delta I_{gr}^2 \rangle = 2eI\Delta f, \tag{85.8}$$

*) L'intégration par parties donne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = -\frac{\sin^2 y}{y}\Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2 \sin y \cos y}{y} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin 2y}{y} dy.$$

La dernière intégrale est égale à π (cf., par exemple, [12]).

qui est proportionnelle à l'intensité de courant dans le conducteur et à la bande de fréquences de l'appareil.

Le passage d'un courant aléatoire par un conducteur de résistance R engendre dans ce dernier une tension aléatoire. La valeur quadratique moyenne de cette tension peut s'obtenir aisément en multipliant (85.8) par le carré de la résistance:

$$\langle \Delta U_{gr}^2 \rangle = R^2 \langle \Delta I_{gr}^2 \rangle = 2eIR^2 \Delta f. \tag{85.9}$$

La puissance du bruit de grenaille dans le conducteur se calcule d'après la formule

$$P = \langle \Delta I_{gr}^2 \rangle R = 2eIR\Delta f.$$

Passons maintenant au bruit thermique. La dispersion du courant du bruit thermique est d'après (85.4)

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle N \rangle \langle \Delta v_{\alpha x}^2 \rangle.$$

Etant donné que $\langle v_{\alpha x}^2 \rangle = kT/m_0$, et le nombre moyen de particules $\langle N \rangle = nV$, il vient

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} Vn \frac{kT}{m_0}. \tag{85.10}$$

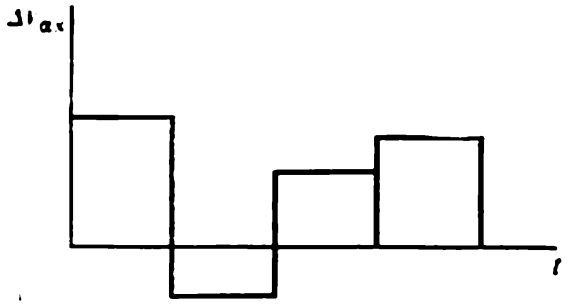


Fig. 14.3

Supposons que d'une collision à l'autre les électrons se déplacent pendant le même temps τ indépendamment de leur vitesse. La projection de la vitesse thermique d'un électron isolé sur l'axe des x considérée en fonction du temps est alors de la forme représentée sur la figure 14.3, i.e. le courant conditionné par l'électron donné est une suite d'impulsions de même durée, mais d'amplitude différente.

La mobilité des électrons du modèle envisagé est égale à

$$\eta = e\tau/(2m_0). \tag{85.11}$$

En effet, un électron se déplace dans le champ E avec une accélération $a = -eE/m_0$. Sa vitesse croît depuis zéro après la collision jusqu'à

$$v = a\tau = -eE\tau/m_0$$

avant la collision suivante, après laquelle il perd de nouveau la vitesse orientée du mouvement. La vitesse moyenne de la dérive vaut ainsi

$$\langle v \rangle = \frac{v+0}{2} = \frac{v}{2} = -\frac{eE\tau}{2m_0} = -\eta E,$$

d'où l'on tire la formule (85.11).

Si (85.10) est multipliée et divisée par τ, on peut écrire

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = \frac{e^2 n V k T \tau}{l^2 m_0 \tau} = 2 \frac{e\tau}{2m_0} en \frac{V}{l^2} \frac{kT}{\tau} = 2\mu en \frac{V}{l^2} \frac{kT}{\tau}.$$

En introduisant la conductivité $\sigma = \eta en$, on trouve

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = 2\sigma \frac{kT}{l^2} V \frac{1}{\tau} = 2 \frac{kT}{l^2/(\sigma V)} \frac{1}{\tau}.$$

Puisque la résistance du conducteur est

$$R = \frac{l}{\sigma S} = \frac{l^2}{\sigma V},$$

la formule obtenue peut se mettre sous la forme

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = 2 \frac{kT}{R} \frac{1}{\tau}.$$

On admet que les impulsions aléatoires du courant thermique sont de même durée; le passage à la représentation spectrale se fait donc absolument de la même façon que dans le cas du courant de dérive. Il en résulte

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = 4 \frac{kT}{R} \Delta f_t,$$

où $\Delta f_t = 1/2\tau$ est la bande de fréquences du bruit thermique. τ étant très petit (de l'ordre de 10^{-12} s à la température ambiante), le spectre du bruit thermique est pratiquement régulier depuis la fréquence nulle jusqu'aux très hautes fréquences de l'ordre de $1/\tau$. Ces fréquences correspondent à la gamme millimétrique des longueurs d'onde. En tenant compte, exactement de la même façon qu'auparavant, du rôle de la bande passante de l'appareil, on calcule la valeur du bruit thermique sollicitant l'appareil à bande passante Δf:

$$\langle \Delta I_t^2 \rangle = 4 \frac{kT}{R} \Delta f.$$

On obtient pour la valeur moyenne du carré de la tension des bruits thermiques

$$\langle \Delta U_t^2 \rangle = 4kTR\Delta f, \qquad (85.12)$$

et pour la puissance du bruit thermique

$$P = 4kT\Delta f.$$

Les trois dernières expressions déterminant la valeur du bruit thermique dans un circuit électrique portent le nom de *formules de Nyquist.*

A titre d'exemple évaluons la tension du bruit thermique pour le conducteur examiné précédemment et un amplificateur, admettant que la température est ordinaire (300 K). Puisque dans les deux cas la résistance est égale à 100Ω, d'après (85.13) on obtient

$$\sqrt{\langle \Delta U_t^2 \rangle} = \sqrt{4kTR\Delta f} = \sqrt{4 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 100 \cdot 9900} = 0{,}12 \ \mu V.$$

ANNEXE

1. Intégrale de probabilité pour de petites et de grandes valeurs de l'argument

Pour $x_0 \leqslant 1$, dans l'intégrale

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2}\, dx$$

la variable x plus petite que x_0 est également inférieure à l'unité et l'exponentielle peut être développée en série rapidement convergente. On a alors

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} \left[1 - \frac{x^2}{2} + \frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{2}\right)^2 - \dots\right] dx =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(x_0 - \frac{x_0^3}{6} + \frac{x_0^5}{40} - \dots\right).$$

Si on se borne au premier terme de la série, il vient

$$\Phi(x_0) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, x_0$$

et comme le montre l'expression précédente l'erreur pour $x_0 \leqslant 1$ est inférieure à $^1/_6$, i.e. à 15 %. La prise en compte de deux termes assure la précision de 2,5 %.

Pour $x_0 \gg 1$, l'intégrale de probabilité est évaluée d'une autre façon. Ecrivons

$$\Phi(x_0) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2}\, dx.$$

Si x_0 est grand, l'intégrale est petite et $\Phi(x_0)$ est proche de l'unité. Transformons cette expression de la façon suivante:

$$\Phi(x_0) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x^2/2} d\left(\frac{x^2}{2}\right) = 1 + \int_{x_0}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x} d\left(e^{-x^2/2}\right).$$

En procédant maintenant à l'intégration par parties, on obtient

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x} d\left(e^{-x^2/2}\right) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x^2} e^{-x^2/2}\, dx.$$

Le facteur x^{-2} fait que la dernière intégrale du deuxième membre est au moins de x_0^{-2} fois plus petite que l'intégrale initiale. Ainsi, si x_0 est grand, on a

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2}\, dx \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}$$

et donc

$$\Phi(x_0) = 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}$$

avec une erreur d'ordre

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0^3} e^{-x_0^2/2}.$$

Pour $x_0 > 2$, cette formule assure une précision suffisante dans la plupart des calculs pratiques.

2. Calcul de certaines intégrales très usitées

L'intégrale

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2}\, dp_x$$

ainsi que bien d'autres qui lui sont proches, mérite d'être examinée de plus près du fait qu'elle est très fréquente en statistique. Il s'avère plus commode de calculer non pas $I(\beta)$, mais le carré de cette intégrale. La variable d'intégration pouvant être notée de n'importe quelle façon, il vient

$$I^2(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2}\, dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta y^2}\, dy.$$

Le produit des intégrales peut être présenté sous la forme d'une intégrale double prise sur le plan (x, y) tout entier:

$$I^2(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(x^2+y^2)}\, dx\, dy.$$

Les calculs ultérieurs deviennent plus simples si on passe aux coordonnées polaires sur un plan. Etant donné que

$$x^2 + y^2 = \rho^2,$$

où ρ est la distance entre le point de coordonnées x, y et l'origine des coordonnées, et que dans le système de coordonnées polaires un élément de surface dS est de la forme

$$dS = \rho d\rho d\varphi$$

(φ est l'angle polaire), on a

$$I^2(\beta) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\beta\rho^2} \rho\, d\rho\, d\varphi.$$

L'intégration étant étendue à tout le plan, ρ varie de 0 à ∞ et l'angle φ de 0 à 2π. L'intégrale sur φ donne 2π et alors

$$I^2(\beta) = 2\pi \int_0^\infty e^{-\beta\rho^2} \rho \, d\rho = \pi/\beta,$$

i.e.

$$I(\beta) = \sqrt{\pi/\beta}.$$

D'après l'intégrale calculée on trouve sans peine les valeurs de toute une série d'autres intégrales qui se présentent en statistique. Ainsi, si on dérive l'identité

$$\sqrt{\pi/\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2} dp_x$$

par rapport à β, on obtient

$$-\frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} = -\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{-\beta p_x^2} dp_x.$$

En dérivant encore une fois cette relation par rapport à β, on trouve

$$\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2} = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^4 e^{-\beta p_x^2} dp_x,$$

etc. En procédant ainsi on obtient facilement les valeurs des intégrales suivantes:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^{2n} e^{-\beta p_x^2} dp_x = \sqrt{\frac{\pi}{\beta^{2n-1}}} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2n-1)}{2^n}.$$

3. Théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté

Considérons la démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté. Supposons que la position du système dans l'espace est déterminée par $3N$ coordonnées. Etant donné que ces coordonnées peuvent être non seulement des distances établies suivant les axes d'un système cartésien, mais aussi d'autres grandeurs quelconques telles que les angles de rotation d'un corps solide, nous les appellerons *coordonnées généralisées* et noterons q_l. Si le nombre minimal de coordonnées généralisées $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$ nécessaires pour déterminer complètement la position du système dans l'espace est $3N$, on dit que le système possède $3N$ degrés de liberté. Ainsi la position d'un corps solide placé sur un axe fixe autour duquel il peut tourner, n'est déterminée que par une seule coordonnée pour laquelle il est commode d'adopter l'angle de rotation φ. Si on prend pour l'axe de rotation l'axe des z, l'angle de rotation φ peut se compter à partir d'une

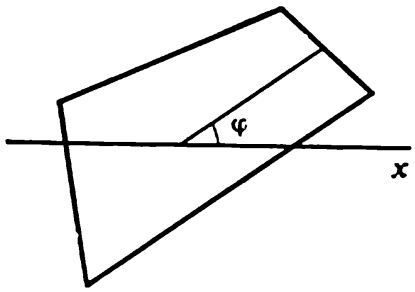


Fig. A.3

certaine direction prise pour l'axe des x, comme il est montré sur la figure A.3. L'angle φ est la coordonnée généralisée du système donné qui possède donc un degré de liberté.

La dérivée de la coordonnée généralisée par rapport au temps s'appelle *vitesse généralisée*, et dans l'exemple mentionné elle coïncide avec la vitesse angulaire ω:

$$\dot{\varphi} = \omega.$$

Les coordonnées cartésiennes d'un point quelconque du système sont univoquement définies par les coordonnées généralisées; c'est pourquoi sa vitesse est une fonction linéaire des vitesses généralisées. En effet, supposons que la coordonnée cartésienne x_i de l'un des points du système est fonction des coordonnées généralisées $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$

$$x_i = f_i(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}); \tag{A3.1}$$

alors

$$v_{ix} = \dot{x}_i = \frac{\partial f_i}{\partial q_1}\dot{q}_1 + \frac{\partial f_i}{\partial q_2}\dot{q}_2 + \ldots + \frac{\partial f_i}{\partial q_{3N}}\dot{q}_{3N} = \sum_{j=1}^{3N}\frac{\partial f_i}{\partial q_j}\dot{q}_j, \tag{A3.2}$$

où les dérivées $\frac{\partial f_i}{\partial q_j}$, tout en dépendant des coordonnées généralisées, ne dépendent pas de leurs dérivées, i.e. des vitesses généralisées. Ainsi, pour les points d'un corps solide en rotation autour de l'axe des z

$$x_i = r_i \cos\varphi, \quad y_i = r_i \sin\varphi, \tag{A3.3}$$

où r_i est la distance du point i de l'axe de rotation; donc

$$\begin{aligned} v_{ix} &= \dot{x}_i = -r_i \sin\varphi\cdot\dot{\varphi}, \\ v_{iy} &= \dot{y}_i = r_i \cos\varphi\cdot\dot{\varphi}. \end{aligned} \tag{A3.4}$$

L'énergie cinétique du système

$$\mathcal{E}_c = \sum_i \left(\frac{m_i v_{ix}^2}{2} + \frac{m_i v_{iy}^2}{2} + \frac{m_i v_{iz}^2}{2}\right).$$

Si on porte dans l'expression de l'énergie cinétique les valeurs des composantes de la vitesse exprimées en fonction des vitesses généralisées d'après (A3.2), il s'avère que l'énergie cinétique est une fonction homogène de deuxième degré des vitesses généralisées, c'est-à-dire qu'elle est de la forme

$$\mathcal{E}_c = \sum_{i,j} a_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j, \tag{A3.5}$$

où a_{ij} sont des coefficients qui peuvent dépendre en général des coordonnées généralisées (mais non des vitesses généralisées). Pour un corps solide qui tourne sur l'axe fixe des z

$$\mathcal{E}_c = \sum_i \frac{m_i}{2}(v_{ix}^2 + v_{iy}^2),$$

où m_i est la masse de son i-ème élément. En portant les valeurs des vitesses de (A3.4) on trouve l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la vitesse généralisée:

$$\mathcal{E}_c = \sum_i \frac{m_i r_i^2}{2}\dot{\varphi}^2 = I\frac{\dot{\varphi}^2}{2}, \tag{A3.6}$$

où

$$I=\sum_i m_i r_i^2$$

est le moment d'inertie d'un corps solide par rapport à l'axe de rotation. Ainsi, dans ce cas concret, le corps possède un degré de liberté et le coefficient unique a_{11} dans (A3.5) vaut la moitié du moment d'inertie.

L'impulsion d'un point matériel appartenant au système peut être mise ous la forme

$$p_{ix}=m_i v_{ix}=\frac{\partial}{\partial v_{ix}}\left(\frac{m_i v_{ix}^2}{2}\right)=\frac{\partial}{\partial v_{ix}}\sum_j \frac{m_j v_j^2}{2}=\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial v_{ix}}. \qquad \text{(A3.7)}$$

Par analogie avec (A3.7) on appelle *impulsion généralisée* p_l la dérivée de l'énergie cinétique du système par rapport à la vitesse généralisée:

$$p_l=\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial \dot{q}_l}=\sum_j a_{lj}\dot{q}_j. \qquad \text{(A3.8)}$$

(A3.8) montre que l'impulsion généralisée est une fonction linéaire des vitesses généralisées et donc inversement, la vitesse généralisée peut être représentée comme fonction linéaire des impulsions généralisées. Ainsi, pour le cas de rotation d'un corps solide autour d'un axe fixe, l'impulsion généralisée est

$$p=\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial \dot{\varphi}}=\frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}}\left(\frac{I\dot{\varphi}^2}{2}\right)=I\dot{\varphi}=I\omega, \qquad \text{(A3.9)}$$

i.e. c'est le moment cinétique.

Si les vitesses généralisées sont exprimées en fonction des impulsions à l'aide des équations (A3.8)

$$\dot{q}_j=\sum_i A_{ji}p_i \qquad \text{(A3.10)}$$

et les expressions obtenues sont portées dans (A3.5), l'énergie cinétique sera une fonction homogène de deuxième degré des impulsions généralisées, i.e. s'écrira

$$\mathscr{E}_c=\sum_{i,j} b_{ij}p_i p_j. \qquad \text{(A3.11)}$$

Pour le cas envisagé on tire de (A3.9)

$$\dot{\varphi}=\omega=p/I$$

et d'après (A3.6)

$$\mathscr{E}_c=\frac{I}{2}\frac{p^2}{I^2}=\frac{p^2}{2I}, \qquad \text{(A3.12)}$$

de sorte que le coefficient unique b_{11} est égal à

$$b_{11}=1/(2I).$$

Etant donné que l'énergie cinétique est une fonction homogène du deuxième degré, d'après le théorème d'Euler on a l'identité suivante:

$$\mathscr{E}_c=\frac{1}{2}\sum_i p_i\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial p_i}. \qquad \text{(A3.13)}$$

Cette relation de la mécanique classique est à la base de la déduction du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté.

L'énergie cinétique revenant à l'i-ème degré de liberté est donné par le terme de l'expression (A3.13) d'indice i:

$$\mathscr{E}_{ci}=\frac{1}{2}\,p_i\frac{\partial\mathscr{E}_c}{\partial p_i}. \tag{A3.14}$$

Pour la moyenne de l'énergie cinétique relative à l'i-ème degré de liberté, il convient d'écrire conformément à la distribution de Gibbs

$$\langle\mathscr{E}_{ci}\rangle=\int\mathscr{E}_{ci}\,d\omega=\int\frac{1}{2}\,p_i\frac{\partial\mathscr{E}_c}{\partial p_i}\,e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\,d\Gamma. \tag{A3.15}$$

L'énergie totale du système $\mathscr{E}$ est la somme des énergies cinétique et potentielle, mais l'énergie potentielle ne dépendant pas des vitesses et, par suite, des impulsions, il vient

$$\frac{\partial\mathscr{E}_c}{\partial p_i}=\frac{\partial(\mathscr{E}_c+\mathscr{E}_p)}{\partial p_i}=\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial p_i}.$$

Ceci permet de récrire (A3.15) sous la forme

$$\langle\mathscr{E}_{ci}\rangle=\int\frac{1}{2}\,p_i\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial p_i}\,e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}\,d\Gamma,$$

où $d\Gamma$ est un élément de volume de l'espace des phases:

$$d\Gamma=dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2\,\ldots\,dx_N\,dy_N\,dz_N\times$$
$$\times\,dp_{x1}\,dp_{y1}\,dp_{z1}\,dp_{x2}\,dp_{y2}\,dp_{z2}\,\ldots\,dp_{xN}\,dp_{yN}\,dp_{zN}.$$

L'intégration devient plus facile si on passe des coordonnées et des impulsions cartésiennes aux grandeurs généralisées. Les mathématiques enseignent que ce passage se fait d'après la règle

$$d\Gamma=J\,dq_1\ldots dq_{3N}\,dp_1\ldots dp_{3N}, \tag{A3.16}$$

où

$$J=\frac{\partial(x_1y_1z_1\,\ldots\,x_Ny_Nz_Np_{x1}p_{y1}p_{z1}\,\ldots\,p_{xN}p_{yN}p_{zN})}{\partial(q_1\,\ldots\,q_{3N},\,p_1\,\ldots\,q_{3N})}=$$

$$=\left|\begin{array}{ccc:ccc}
\frac{\partial x_1}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial x_1}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial x_1}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial x_1}{\partial p_{3N}}\\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\
\frac{\partial z_N}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial z_N}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial z_N}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial z_N}{\partial p_{3N}}\\
\hdashline
\frac{\partial p_{x1}}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}}\\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\
\frac{\partial p_{zN}}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}}
\end{array}\right|$$

est le déterminant qui porte le nom de *jacobien*.

Les coordonnées cartésiennes ne dépendant d'après (A3.1) que des coordonnées généralisées, toutes les dérivées par rapport aux impulsions généralisées, placées dans le coin droit supérieur et séparées par le pointillé, sont nulles. Ce-

ci fait que le jacobien est partitionné en un produit de deux déterminants:

$$J=\begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial x_1}{\partial q_{3N}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial z_N}{\partial q_1} & \cdots & \frac{\partial z_N}{\partial q_{3N}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix}.$$

On peut montrer que ce produit est égal à l'unité. A cet effet, l'énergie cinétique dans l'expression (A3.7)

$$p_i=\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial \dot{q}_i}$$

est considérée en fonction des variables cartésiennes:

$$p_i=\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial v_{x1}}\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i}+\cdots+\frac{\partial \mathscr{E}_c}{\partial v_{zN}}\frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i}=p_{x1}\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i}+\cdots+p_{zN}\frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i}.$$

La relation obtenue montre que

$$\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i}=\frac{\partial p_i}{\partial p_{x1}},\ \ldots,\ \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i}=\frac{\partial p_i}{\partial p_{zN}}.$$

D'autre part, (A3.2) et des relations analogues entraînent qu'après la dérivation par rapport à q_i

$$\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i}=\frac{\partial x}{\partial q_i},\ \ldots,\ \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i}=\frac{\partial z_N}{\partial q_i},$$

donc

$$\frac{\partial p_i}{\partial p_{x1}}=\frac{\partial x}{\partial q_i},\ \ldots,\ \frac{\partial p_i}{\partial p_{zN}}=\frac{\partial z_N}{\partial q_i}.$$

Ainsi, le premier déterminant peut s'écrire

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_{x1}} & \cdots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{x1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial p_1}{\partial p_{zN}} & \cdots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{zN}} \end{vmatrix}.$$

En y permutant les lignes et les colonnes, ce qui ne change pas la valeur du déterminant, écrivons le jacobien sous la forme

$$J=\begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_{x1}} & \cdots & \frac{\partial p_1}{\partial p_{zN}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{x1}} & \cdots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{7N}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix}.$$

Si maintenant on procède à la multiplication en observant la règle « ligne par colonne », il vient

$$J=\begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_1} & \frac{\partial p_1}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial p_1}{\partial p_{3N}} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_1} & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix},$$

i.e. en fait

$$J=\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix}, \tag{A3.17}$$

puisque $\frac{\partial p_i}{\partial p_i}=1$ et $\frac{\partial p_i}{\partial p_j}=0$ $(i \neq j)$. Ainsi, on a montré que le jacobien est égal à l'unité; donc, la moyenne de l'énergie cinétique revenant à l'i-ème degré de liberté est définie par l'expression

$$\langle \mathscr{E}_{ci} \rangle = \int \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dq_1 \dots dq_{3N} \, dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Intégrons d'abord sur p_i en tenant compte que les valeurs possibles de l'impulsion généralisée s'échelonnent de $-\infty$ à $+\infty$. Etant donné que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i}{2} \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dp_i = -\frac{kT}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} [e^{(F-\mathscr{E})/(kT)}] \, dp_i,$$

après l'intégration par parties on obtient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i}{2} \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dp_i = -\frac{kT}{2} p_i e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \\ + \frac{kT}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dp_i.$$

Le premier terme s'annule du fait que pour la valeur infinie de l'impulsion généralisée l'énergie du système est également infinie, ce qui rend le facteur exponentiel infiniment petit. Maintenant l'expression de $\langle \mathscr{E}_{ci} \rangle$ peut s'écrire

$$\langle \mathscr{E}_{ci} \rangle = \frac{kT}{2} \int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dq_1 \dots dq_{3N} \, dp_1 \dots dp_{3N},$$

i.e.

$$\langle \mathscr{E}_{ci} \rangle = kT/2, \tag{A3.18}$$

du fait que d'après la condition de normalisation

$$\int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dq_1 \dots dq_{3N} \, dp_1 \dots dp_{3N} = \int e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, d\Gamma = 1.$$

La formule (A3.18) est justement l'écriture mathématique du théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté.

A titre de conclusion notons qu'une relation analogue peut s'obtenir également pour l'énergie potentielle, mais à cet effet il faut satisfaire aux conditions suivantes.

Premièrement, l'énergie potentielle doit être une fonction quadratique des coordonnées généralisées q_i, de sorte que

$$\mathscr{E}_p = \sum_i \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathscr{E}_p}{\partial q_i}. \tag{A3.19}$$

Deuxièmement, l'énergie cinétique ne doit pas dépendre des coordonnées généralisées, de façon que la relation (A3.19) puisse s'écrire

$$\mathscr{E}_p = \sum_i \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial q_i}.$$

Maintenant, pour la moyenne de l'énergie potentielle relative à l'i-ème degré de liberté, i.e. pour

$$\langle \mathscr{E}_{pi} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial q_i} \right\rangle,$$

en tenant compte que le jacobien est égal à l'unité, on trouve d'après la règle générale

$$\langle \mathscr{E}_{pi} \rangle = \int \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial q_i} e^{(F-\mathscr{E})/(kT)} \, dq_1 \ldots dq_{3N} \, dp_1 \ldots dp_{3N}.$$

L'intégration est réalisée de la même façon que dans le cas précédent et conduit à l'égalité

$$\langle \mathscr{E}_{pi} \rangle = kT/2. \tag{A3.20}$$

4. Passage au référentiel associé au centre de masse

D'après (76.2)

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= \frac{m_1}{(m_1+m_2)} \mathbf{p}_s + \mathbf{p}_r, \\ \mathbf{p}_2 &= \frac{m_2}{(m_1+m_2)} \mathbf{p}_s - \mathbf{p}_r. \end{aligned} \tag{A4.1}$$

Puisque

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = |J| d\Omega_s d\Omega_r,$$

où J est le jacobien de la transformation de $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ en $\mathbf{p}_s$, $\mathbf{p}_r$, il faut calculer ce jacobien. On a

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{sx}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{sy}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{sz}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{rx}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{ry}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{rz}} \\ \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{sx}} & \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{sy}} & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{sx}} & \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{sy}} & \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{sz}} & \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{rx}} & \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{ry}} & \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{rz}} \end{vmatrix}.$$

Les dérivées correspondantes se calculent sans peine à l'aide de (A4.1). Les dérivées suivantes sont différentes de zéro:

$$\frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{sx}}=\frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{sy}}=\frac{\partial p_{1z}}{\partial p_{sz}}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\,;\quad \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{rx}}=\frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{ry}}=\frac{\partial p_{1z}}{\partial p_{rz}}=1\,;$$

$$\frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{sx}}=\frac{\partial p_{2y}}{\partial p_{sy}}=\frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{sz}}=\frac{m_2}{m_1+m_2}\,;\quad \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{rx}}=\frac{\partial p_{2y}}{\partial p_{ry}}=\frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{rz}}=-1.$$

Après la substitution dans (A4.2), on obtient

$$J=\begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_1}{m_1+m_2} & 0 & 0 & 1 \\ \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Si on ajoute la quatrième ligne à la première, la cinquième à la deuxième et la sixième à la troisième, on obtient le déterminant ci-dessous, dont la valeur absolue vaut, évidemment, l'unité:

$$J=\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1+m_2} & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

BIBLIOGRAPHIE

Cours de physique statistique pour les universités

1. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика. 2-е изд. М., 1973.
2. *Ансельм А. И.* Основы статистической физики и термодинамики. М., 1973.

Manuels pour les instituts pédagogiques

3. *Новдрёв В. Ф., Сенкевич А. А.* Курс статистической физики. М., 1969.
4. *Радушкевич Л. В.* Курс статистической физики. М., 1966.

Monographies

5. *Landau L., Lifchitz E.* Physique statistique. Editions Mir, 1984.
6. *Френкель Я. И.* Статистическая физика М.-Л., 1948.
7. *Huang K.* Statistical Mechanics. New York, Wiley, 1963.
8. *Kubo R.* Statistical Mechanics. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1965.
9. *Heer C. V.* Statistical Mechanics, Kinetic Theory, and Stochastic Processes. New York, Academic Press, 1972.
10. *Isihara A.* Statistical Physics. New York, Academic Press, 1971.
11. *Chapman S. and Cowling T.* The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge, University Press, 1952.

Aide-Mémoire

12. *Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 10-е изд. М., 1964.

INDEX

Boltzmann, constante de 53, 84, 86
—, équation cinétique de 205, 208, 234
Bose-Einstein, distribution de 169
— —, — pour les photons de 170
Bosons 148, 165
Bruit d'agitation thermique 266, 270
— — —, puissance 271
— de grenaille 267
— —, puissance 270

Capacité calorifique 133
Carnot, cycle de 130
Chaleur molaire 134
— spécifique 134
Clapeyron-Mendéléev, équation de 120
Coefficient de dérive 216
— de diffusion 215
— de mobilité 216
Conductivité 223
—, dépendance de la température 240
Constante de normalisation 52

Davison et Jarmer, expérience de 139
Debye, longueur de 95
—, température de 182
Densité de courant 70, 222
— —, loi d'Ohm 223
— des états 171, 187
— du flux des particules 65, 67
— de probabilité 27
— —, condition de normalisation 33, 51, 99
— — des impulsions 48, 59
Dispersion 32, 253
— de courant 266
— de nombre de particules 46, 256
Distribution binomiale des probabilités 24
— suivant l'énergie 60
Druyvesteyn, distribution de 252

Einstein, équation de 218
Emissivité 174
— d'un corps noir 175
Energie interne 124, 163
— libre 123, 164
— — d'un système quantique 149
Entropie 125, 152
—, principe du maximum 154
—, sens statistique 127
Epreuve 13
Equation de diffusion 213
— — des électrons 217
— d'état 120, 122, 165
Espace des phases (espace μ) 100
— — total (espace Γ) 102
Espérance mathématique 30
Evénement(s) aléatoire 13
— —, probabilité 13
— certain 15
— équiprobables 16
— incompatibles 15
— —, groupe complet 16
— indépendants 19
—, mesure de l'imprévisibilité 41

Fabricant, Souchkine, Bibirman, expérience de 139
Fermi-Dirac, distribution de 184
Fermions (particules de Fermi) 148, 183
Fluctuations 44, 111, 253
— d'énergie 261
— du nombre de particules 257
— de température 261
— de volume 260
Fonction de distribution 64
— — des électrons suivant les vitesses 251
— — d'équilibre 99
— — hors d'équilibre 202
— — quasi classique 210
— des erreurs 45
Formule barométrique 84

Gauss, distribution de 39, 40
Gaz électronique 186
— —, critère de dégénérescence 192
— —, — de non-dégénérescence 190

Gaz électronique non dégénéré 189
— parfait 119
— —, équation d'état 130
Gibbs, distribution de 102, 103
—, — du gaz monoatomique parfait de 105
—, — grand-canonique de 157
—, — — — pour les photons de 170
—, — en statistique quantique 148
— et Helmholtz, équation de 124
Gradient de la fonction 204

Intégrale des états 104
— de probabilité 45, 272

Liouville, théorème de 205
Loi normale 40

Maxwell-Boltzmann, densité de probabilité de 101
— —, distribution de 107
— —, fonction de distribution de 100
—, densité de probabilité de 53
—, distribution suivant les vitesses de 58
—, distribution de, vérification expérimentale (expérience de Stern) 71
—, —, — — (plasma) 71
—, fonction de distribution de 65, 221, 238
Mayer, relation de 135
Mésons 165
Mesure de l'imprévisibilité 41
— de l'incertitude d'une situation 42
— de quantité d'information 42
Méthode du champ self-consistant 92
Moyenne 30, 55
—, règle de calcul 31

Nombre d'Avogadro 53, 86
Nombres quantiques 143
Nyquist, formules de 271

Paramètre de choc 227
Parcours libre moyen 243
Pauli, principe de 148, 183
Perrin, expérience de 85
Phonon 165, 181
Photon 137, 165, 169
—, nombre d'onde 138
Planck, formule de 175
Poisson, distribution de 38
—, équation du champ self-consistant de 93, 283
Potentiel chimique 160, 163, 193
— de contact 88, 89
— oméga 160
— — des bosons 167
— — des électrons 188
— —, densité spectrale 172
Principe de bilan détaillé 80
— d'incertitude 208
— d'indiscernabilité 144, 147
— de thermodynamique deuxième 127
— — troisième 154
Probabilité conditionnelle 21
— de l'événement 13
— inconditionnelle 20
Propriété d'indépendance du mouvement 49
— d'isotropie 49
Puits de potentiel 79, 186

Radiance énergétique 177
Rayleigh-Jeans, formule de 175
Rayonnement quantifié 140
— —, nombres quantiques 143
Richardson, formule de 71

Schottky, effet de 267
Section de diffusion efficace 228
— — — différentielle 228
— — — totale 228
Stefan-Boltzmann, constante de 177
— —, loi de 177
Stirling, formule de 25

Temps de relaxation 207, 208
Travail d'extraction 69

Variable aléatoire 26
— — continue 26
— — discrète 26
Variance (cf. dispersion)
Volta, loi de 91

Wien, formule de 176
—, loi de déplacement de 177

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 5
Introduction 7

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DES PROBABILITÉS. GÉNÉRALITÉS

Chapitre premier. Evénements aléatoires et probabilité. 13

§ 1. Notion de probabilité 13
§ 2. Groupe complet d'événements incompatibles 15
§ 3. Evénements indépendants 19
§ 4. Probabilité conditionnelle 20
§ 5. Distribution binomiale des probabilités 21
§ 6. Formule de Stirling 24

Chapitre 2. Variables aléatoires et leurs caractéristiques 26

§ 7. Variable aléatoire 26
§ 8. La valeur moyenne 30
§ 9. Distribution de Poisson 36
§ 10. Distribution de Gauss 38
§ 11. Probabilité comme mesure de l'imprévisibilité 41
§ 12. Entropie et désordre 42

PARTIE II

STATISTIQUE CLASSIQUE DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE

Chapitre 3. Distribution de Maxwell 44

§ 13. Répartition des particules dans l'espace en l'absence des champs de forces extérieurs. 44
§ 14. Densité de probabilité pour les impulsions des molécules 48
§ 15. Condition de normalisation 51
§ 16. Liaison du paramètre β de la distribution de Maxwell avec la température 52
§ 17. Densité de probabilité de Maxwell pour les impulsions 53
§ 18. Distribution en vitesses 57
§ 19. Distribution en module de l'impulsion et en énergie 58
§ 20. Fonction de distribution 64
§ 21. Flux de particules. Emission thermoélectronique 65
§ 22. Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell 71

Chapitre 4. Distribution de Boltzmann 78

§ 23. Distribution inhomogène des particules dans l'espace en présence des champs de forces conservatives 78
§ 24. Principe du bilan détaillé 79
§ 25. Liaison entre la distribution de Boltzmann et celle de Maxwell 80
§ 26. Formule barométrique et détermination expérimentale de la constante de Boltzmann 84
§ 27. Différence de potentiel de contact 86
§ 28. Méthode du champ self-consistant 91

Chapitre 5. Distribution de Gibbs 98

§ 29. Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann 98
§ 30. Distribution de Gibbs en tant que généralisation de la distribution de Maxwell-Boltzmann 100
§ 31. Exemple d'un gaz parfait monoatomique 103
§ 32. Distribution de Maxwell-Boltzmann 107
§ 33. Equipartition de l'énergie suivant les degrés de liberté 109
§ 34. Fluctuations dans les appareils de mesure 111
§ 35. Gaz réel 116

Chapitre 6. Liaison entre la statistique et la thermodynamique 120

§ 36. Equation d'état 120
§ 37. Sens thermodynamique de l'énergie libre 123
§ 38. Equation de Gibbs-Helmholtz 124
§ 39. Entropie et son sens thermodynamique 125
§ 40. Sens statistique de l'entropie 126
§ 41. Entropie et deuxième principe de la thermodynamique 127
§ 42. Propriétés thermodynamiques du gaz réel 130
§ 43. Capacité calorifique 133

PARTIE III

STATISTIQUE QUANTIQUE DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE

Chapitre 7. Généralités sur la mécanique quantique 137

§ 44. Propriétés quantiques du rayonnement 137
§ 45. Propriétés ondulatoires des particules 138
§ 46. Quantification du rayonnement 140
§ 47. Principe d'indiscernabilité 144
§ 48. Nombre d'états d'une particule quantique dans un élément de volume de l'espace des phases (espace μ) 145
§ 49. Quantification dans le cas des particules 147

Chapitre 8. Distribution grand-canonique 148

§ 50. Distribution canonique en statistique quantique 148
§ 51. Entropie et troisième principe de la thermodynamique 152
§ 52. Principe du maximum de l'entropie 154
§ 53. Déduction de la distribution grand-canonique de Gibbs 156
§ 54. Sens thermodynamique des paramètres Ω^*, μ et T 158

Chapitre 9. Statistique de Bose-Einstein . . . 165

§ 55. Bosons 165
§ 56. Distribution de Bose-Einstein 166

§ 57. Photons 169
§ 58. Lois du rayonnement thermique 174
§ 59. Phonons 178

Chapitre 10. Statistique de Fermi-Dirac 183

§ 60. Fermions 183
§ 61. Distribution de Fermi-Dirac 184
§ 62. Gaz électronique dans un puits de potentiel 186
§ 63. Gaz électronique non dégénéré 189
§ 64. Gaz électronique dégénéré 191
§ 65. Capacité calorifique des gaz à la lumière des effets quantiques 194

PARTIE IV

PHYSIQUE STATISTIQUE DES ÉTATS HORS D'ÉQUILIBRE

Chapitre 11. Equation de Boltzmann 200

§ 66. Fonction de distribution dans le cas hors d'équilibre 200
§ 67. Equation de continuité 201
§ 68. Equation cinétique de Boltzmann 202
§ 69. Interaction avec le thermostat 206
§ 70. Equation de Boltzmann dans le cas quantique 208

Chapitre 12. Fonction de distribution dans l'approximation de diffusion (approximation de Lorentz) 211

§ 71. Fonction de distribution à petit temps de relaxation 211
§ 72. Equation de diffusion 213
§ 73. Fonction de distribution dans l'approximation de diffusion . . . 220
§ 74. Equations principales de l'approximation de diffusion 223

Chapitre 13. Collisions 224

§ 75. Prise en compte de l'interaction par collisions 224
§ 76. Terme des collisions sous la forme de Boltzmann 230
§ 77. Approximation du temps de relaxation 235
§ 78. Sections efficaces de diffusion 239
§ 79. Libre parcours 242
§ 80. Echauffement du gaz électronique 244

Chapitre 14. Fluctuations 253

§ 81. Intérêt des fluctuations 253
§ 82. Fluctuations du nombre de particules et du volume 255
§ 83. Fluctuations de l'énergie et de la température 260
§ 84. Fluctuations d'autres grandeurs thermodynamiques 262
§ 85. Courants de bruit 264

Annexe 272

1. Intégrale de probabilité pour de petites et de grandes valeurs de l'argument 272
2. Calcul de certaines intégrales très usitées 273
3. Théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique suivant les degrés de liberté 274
4. Passage au référentiel associé au centre de masse 280

Bibliographie 282

Index 283

BIBLIOTHEQUE